



مبادئ الكيمياء العامة

(نظري - مسائل محلولة)

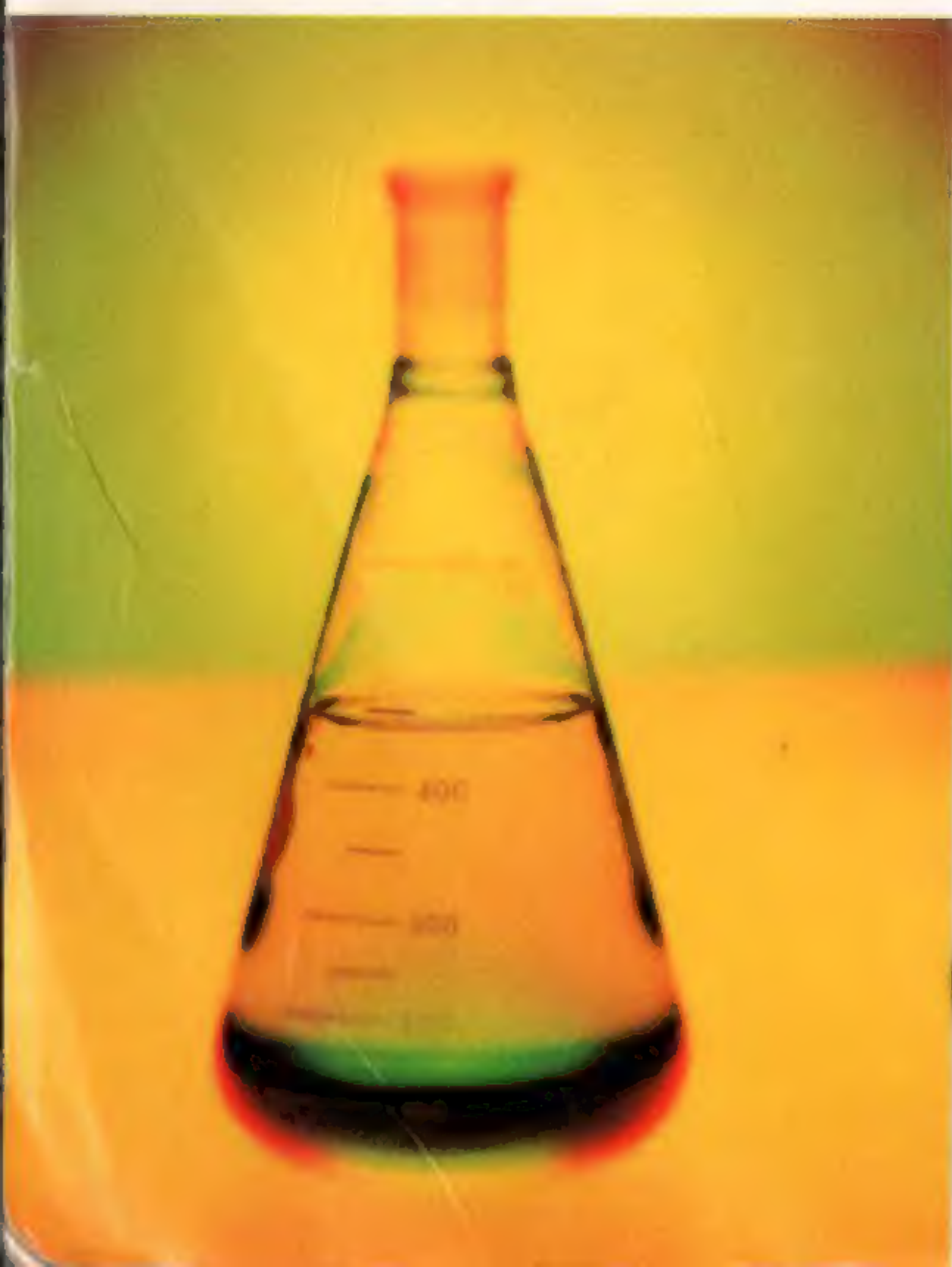
تأليف

د. نوري بسيسو

د. نبيل شيخ قروش

د. محي الدين البكوش

د. ياسر حورية



Elga Scientific Publications Ltd.

شركة إلجا للنشر العلمي

مقدمة الطبعة الأولى

الكلمة أصل المعرفة ، والكلمة المطبوعة من أهم وسائل الثقافة والاعلام ، إذ حملت إلينا حضارات الأمم الغابرة لتتولى الأجيال المتعاقبة بناء حضارتها وإضلاء الطريق بنور العلم والمعرفة .

إن تاريخ العلوم يؤكد أن الحضارة الحديثة تدين بازدهارها أساساً الى الحضارة العربية الاسلامية بما نقلت عنها من أصول العلم وفروعه ، والأمة العربية تواجه اليوم تحدياً صعباً في استعادة مركزها الحضاري وعليها أن تبرهن أنها قادرة على تطويع لغتها لتواكب مسيرة التطور العلمي والاكتشافات الحديثة .

تفتقر المكتبة العربية كثيراً الى الكتب والمراجع العلمية في مختلف فروع العلم النظرية والتطبيقية والتقنية ، كما أن الدراسة في جامعاتنا العربية مازالت بأمس الحاجة الى وجود العديد منها مكتوبة بلغتنا الأم .

إن العمل على سد هذا النقص يسهم الى حد كبير في إعداد الأجيال التي نريدها أن تبني صرح النهضة والحضارة الحديثة على أسس وطيدة من العلم والمعرفة تطور علم الكيمياء في أيامنا هذه تطوراً كبيراً ، وشهد نجاحات باهرة تجلت في معرفة دقائق المادة وفهمها بعمق وشمول ، إذ تمكن العلماء والباحثون تطوير المواد القائمة وتصنيع مواد جديدة باتت تشكل جزءاً كبيراً من حياتنا .

لقد أحسنا بحاجة طلاب السنوات الجامعية الأولى الى معين ينهلون منه فكان هذا الكتاب التطبيقي الذي سيجد فيه القارئ مايساعده على فهم النظريات بالتطبيق العملي وسيجد فيه مايجتازه أو مايود الاستزادة منه .

تضمن الكتاب ملخصاً مفيداً ومختصراً لكل موضوع من الموضوعات التي تناولها وركزنا فيه على الأفكار الرئيسة التي تفيد الطالب في حل المسائل دون الدخول في اشتقاق القوانين أو برهانها ، وتضمن نماذج عديدة ومختلفة لمسائل محلولة بطريقة سهلة ومفهومة بالإضافة الى مسائل غير محلولة مع أجوبتها ليتمكن الطالب من اختبار قدرته على حل التمارين ، ولقد استخدمنا المصطلحات العربية

السائدة والمعتمدة وحاولنا جهدنا أن نكتب بلغة عربية سليمة وسهلة الفهم على طلابنا في أرجاء الوطن العربي كافة ، سائلين المولى تعالى أن ينفعهم وإيانا بما قدمنا .

نرجو أخيراً أن نكون قد وفقنا في هذا الجهد الخير آمليين أن يزودنا أساتذة هذا العلم وطلابه بما قد يروونه فيه من ملاحظ ، فلعلنا نسهم معاً في إغناء المكتبة العربية .

المؤلفون

مقدمة الطبعة الثانية

اللغة هي وسيلة التخاطب والتعامل والتفاهم والتواصل بين البشر وباختصار هي الحياة ، والأمة التي تهمل لغتها (ناهيك عن يحتقرها ولا يجلبها) تقتل نفسها بأيديها والشعوب التي تهمل لغتها تفقد تدريجياً هويتها القومية فهي تزيد من تماسك شعوب الأمة التي تتخاطب بها ونحن في أشد الحاجة إلى كل ما يقربنا إلى هذه الوحدة .

إن التقدم العلمي الذي عم العالم والآن يعود فضله بالدرجة الأولى إلى ما خلفه العرب والمسلمون أيام مجد دولتهم وترجمة الغرب عن العربية لمؤلفات ابن سينا وابن خلدون في العلوم العلمية والطبية والاجتماعية والذي لا ينكر الغرب حتى الآن . وهذا شاهد حي على أن اللغة العربية كانت ولا زالت أداة طيعة للعلوم في تدريسها وتأليفها ونشرها وأنها قادرة على التعبير عن متطلبات العصر وما يستجد منه من علوم وفنون وكيف لا وقد وسعت كتاب الله (قل لو كان البحر مداداً لكلمات ربي لنفذ البحر قبل أن تنفذ كلمات ربي ولو جئنا بمثله مدداً) صدق الله العظيم . وإن أول آية نزلت على رسوله (اقرأ باسم ربك الذي خلق) وأن القرآن كان ولا يزال آية خالدة في التعبير تظهر عظمته وأسراره قرناً بعد قرن .

ولكن ما أصاب أمتنا من تخلف وقهر على يد الاستعمار في صورته المتتالية عاق هذه اللغة عن النمو والتطور ومما زاد الطين بله أن ثلثه من مواطني هذه الأمة (محسوبون عليها) تأثروا بحملات المستعمر الظالمة وشككوا في مقدرة اللغة العربية على استيعاب العلوم الحديثة وهذا هو الخطر العظيم (نسوا الله فأنساهم أنفسهم) ونسوا أو تناسوا أن أمماً عظيمة كالصين واليابان والهند وصلوا إلى تطور مذهل يدرسون أبناءهم بلغتهم وحتى الاتحاد الأوروبي بأجناسه ولغاته المختلفة وبعد أن اتحدوا في كل شيء تقريباً يدرسون لأبنائهم كل بلغته وحتى إسرائيل بعد أن جمعت شتات شعوبها (بدون وجه حق) كل بلغته وتراثه المختلف جهزت شعبها بلغة واحدة هي العبرية وأصبحت لغة تخاطب وتدرس بها (كل يهود العالم لا يزيد عن 20 مليوناً) فهل نحن أقل شأنًا من كل هؤلاء (اللهم إلا ضعفا في

النفوس ومرضاً في القلوب) . ولاشك إن استخدام اللغة العربية في التدريس يُمكن الطالب العربي من الاستيعاب مع الاهتمام باللغات الأجنبية في كل مراحل التعليم لتكون وسيلة الاطلاع والانفتاح على العالم .

وبالرغم من أن حركة التعريب مازالت متباطئة وزاد تباطؤها ما ذابت عليه مجامع اللغة العربية من ترجمة مصطلحات علمية بطريقة منفرة مضحكة زادت من ضحكات واستهزاء المنفرين والمشككين ولا ندري هل كان عن قصد أو بغير قصد الإصرار على هذه الترجمة المضحكة المبكية والبعيدة عن الواقع فلماذا لا تترك هذه المصطلحات كما هي على الأقل في الوقت الحاضر .

وهذا ما اتبعناه في هذا الكتاب فقد ترجمنا المصطلحات بما هو متعارف عليه ما أمكننا ذلك ووضعنا المصطلح الأجنبي بين قوسين لسهولة المرجعية وأبقينا المعادلات باللغة الإنجليزية كخطوة يتبعها خطوات على نفس الطريق إن شاء الله ونستطيع القول إن تباشير نجاح حركة التعريب بدأت تظهر وأن السنوات الأولى الجامعية والمعاهد العليا في الوطن العربي تدرس باللغة العربية .

وبدأت تظهر مؤلفات وأبحاث في كل نواحي العلوم باللغة العربية واعترف المجتمع الدولي باللغة العربية كلغة عمل وتخاطب في منظمة الأمم المتحدة ومؤسساتها المختلفة .

ونظراً لما لقيه هذا الكتاب من إقبال منقطع النظير من قبل طلابنا فقد تم تنقيح الطبعة الأولى وإضافة أبواب جديدة ليكون شاملاً للمواضيع التي تدرس بالسنوات الجامعية الأولى وتم الاستفادة من ملاحظات وأراء الأخوة الزملاء والطلاب بما يخدم المصلحة العامة . ونرجو من الجميع المساهمة في إبداء كل ما يروونه مناسباً وذلك للأخذ به في طبعات قادمة ونرجو من الله التوفيق والنجاح .

وقل اعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله والمؤمنون

صدق الله العظيم

المؤلفون

طرابلس 2003/12/20

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
3	المقدمة
17	الباب الأول: مفاهيم أساسية في الوحدات
17	1- الوحدات
17	1-1 الملامح الاختيارية لوحدات القياس
18	1-2-1 الطول
20	1-3-1 الحجم
20	1-4-1 الكتلة
20	2- الكثافة
22	3- درجة الحرارة
23	4- الحرارة
28	5- المادة
30	6- الصيغة الكيميائية
30	7- التسمية الكيميائية
36	- مسائل محلولة في المفاهيم الأساسية
49	- مسائل غير محلولة مع أجوبتها
53	الباب الثاني: المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي
53	1- المعادلة الكيميائية
55	2- وزن المعادلة الكيميائية
56	3- قانون بقاء المادة
57	4- قانون النسب الثابتة
57	5- قانون النسب المتضاعفة
58	6- الوزن الذري
59	7- المركب الكيميائي
59	8- كتلة الصيغة
60	9- المول

تابع المحتويات :

رقم الصفحة	الموضوع
62	10- التركيب المئوي
63	11- حساب أبسط صيغة من تحليل نواتج الاحتراق
65	12- حساب الصيغة الجزيئية
66	13- الناتج النظري والفعلي للتفاعل الكيميائي
67	14- المادة المحددة والمادة الزائدة
70	- مسائل محلولة في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي
113	- مسائل غير محلولة مع أجوبتها في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي
123	الباب الثالث: بنية الذرة الوزن الذري
123	تعريف الذرة
123	الالكترونون
124	البروتون
124	النيترون
125	النظائر
126	حساب متوسط الوزن الذري للعنصر
128	- مسائل محلولة حول بنية الذرة
134	- مسائل غير محلولة حول بنية الذرة
137	الباب الرابع: النظرية الالكترونية الحديثة
137	مقدمة
138	- الوصف الكوانتمي الميكانيكي لالكترونات الذرة
140	- ترتيب الالكترونات حول النواة
142	- التوزيع الالكتروني
143	- ترتيب ملاءم المستويات الفرعية للطاقة لأي ذرة
146	- السالبية
152	- مسائل محلولة على النظرية الالكترونية الحديثة
163	- مسائل غير محلولة

تابع المحتويات :

رقم الصفحة	الموضوع
169	الباب الخامس: بنية المركب الكيميائي (نظرية الروابط)
169	- مقدمة
170	- أنواع الروابط
170	1- الرابطة الأيونية
171	2- الرابطة التساهمية
175	3- الرابطة التساندية (التناقية)
178	4- الشكل الهندسي للجزيء والزاوية بين الروابط
182	5- الرنين
185	- مسائل محلولة في بنية المركب الكيميائي
191	- مسائل غير محلولة في بنية المركب الكيميائي
193	الفصل السادس: تفاعلات الأكسدة والاختزال
193	- مقدمة
193	- رقم التأكسد
195	- أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال
195	- تفاعلات الاتحاد المباشر
197	- تفاعلات الانحلال
198	- تفاعلات الانحلال البسيط
200	- أهم كواشف الأكسدة والاختزال
201	- وزن معادلات الأكسدة والاختزال
201	- طريقة التغيير في رقم التأكسد
202	- مسائل محلولة على وزن معادلات الأكسدة والاختزال
207	- وزن معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون الكترون
215	- تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي
217	- مسائل محلولة في تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي
227	- مسائل غير محلولة

تابع المحتويات :

رقم الصفحة	الموضوع
231	الباب السابع: الأحماض والقواعد
231	- التعريف المبدئي للحمض والقاعدة
232	- التعريفات الكيميائية للحمض والقاعدة
232	- نظرية أرهينوس
234	- نظرية بروستد ولوري
235	- نظرية لويس
244	- القوى النسبية للأحماض والقواعد
246	- التأثير المسوي
248	- تكوين أو إنتاج الأحماض والقواعد والأملاح
253	- علاقة قوة الحمض بصيغته البنائية
260	- الأملاح المتبلرة والتميو
263	- تفاعلات الأحماض والقواعد والأملاح
267	- أسئلة محلولة في الأحماض والقواعد
273	الباب الثامن: المحاليل
273	- مقدمة
275	- كيفية عملية الذوبان
277	- ماء التبليز
278	- التميؤ
279	- المواد الغير قابلة للذوبان
280	- أنواع المحاليل
280	- المحاليل السائلة
280	- المحاليل الصلبة
281	- تأثير درجة الحرارة على الذوبانية
283	- تأثير الضغط على الذوبانية
284	- المركبات الالكتروليزية والالكتروليزية

تابع المحتويات :

رقم الصفحة	لموضوع
286	1- طرق التعبير عن التركيز
286	1-1- النسبة المئوية الوزنية
287	1-2- الكسر الوزني w_i
287	1-3- النسبة المئوية الحجمية $vol\%$
288	1-4- الكسر الحجمي ϕ_i
288	1-5- الكسر المولي x_i
289	1-6- التركيز المولالي m
289	1-7- التركيز المولاري M
290	1-8- العيارية N
290	1-8-1- المكافئ
291	1-8-2- الوزن المكافئ
293	1-8-3- تحضير محلول نظامي
293	- قانون المعايرة
295	- مسائل محلولة في المحاليل
312	- مسائل غير محلولة في المحاليل
317	الباب التاسع: الغازات
317	- الحالة الغازية
318	- الضغط الجوي
321	- قوانين الغازات
322	- قانون بويل
324	- قانون شارل..
326	- قانون جاي لوساك للضغط
328	- قانون أفريجادرو
330	- المعادلة العامة للغازات القانون العام للغازات
332	- قيمة الثابت العام للغازات R

تابع المحتويات :

رقم الصفحة	الموضوع
335	- استخدام المعادلة العامة للغازات لتعيين كثافة الغازات وأوزانها الجزيئية
336	- قانون دالتون للضغوط الجزيئية
340	- فائدة واستخدامات قانون دالتون للضغوط الجزيئية
342	- قانون جراهام لانتشار الغازات
346	- فائدة قانون جراهام أو استخداماته
347	- نظرية الحركة للغازات
348	- فروض نظرية الحركة
351	- اشتقاق المعادلة الأساسية لنظرية الحركة
354	- حساب السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز
356	- مسائل محلولة في الغازات
374	- مسائل غير محلولة
381	الباب العاشر: الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية
381	- تفاعلات طاردة للحرارة
382	- تفاعلات ماصة للحرارة
382	- المعادلات الترموكيميائية
384	- تعيين حرارة التفاعل بواسطة المسعر الحراري
385	- حرارة التفاعل
386	- أنواع حرارة التفاعل
386	- حرارة التكوين القياسية
388	- حرارة الاحتراق
388	- حرارة التعادل
392	- قانون هس
396	- الانتالبية أو المحتوى الحراري
398	- الطاقة الداخلية
399	- القانون الأول للترموديناميكا الحرارية

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
- تعيين التغير في الطاقة الداخلية	401
- العلاقة بين المحتوى الحراري والتغير في الطاقة الداخلية.....	401
- تعيين ΔH عمليا.....	405
- طاقة الروابط	409
- طاقة تفكك الروابط.....	409
- حرارة تكوين الذرات.....	411
- القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة.....	412
- الانتروبي أو الانتروبيا.....	413
- القانون الثاني في الترموديناميكا.....	415
- القانون الثالث في الترموديناميكا.....	416
- التغير في الانتروبي لتفاعل كيميائي.....	417
- الانتروبي المولية القياسية للعناصر المركبات.....	418
- طاقة جيبس الحرة.....	420
- طاقة جيبس الحرة القياسية للتكوين (ΔG_f°)	420
- الطاقة الحرة والتغير التلقائي.....	424
- التغير في الطاقة الحرة	425
- التغير في الطاقة الحرة و الشغل.....	430
- مسائل محلولة في الكيمياء الحرارية	433
- مسائل غير محلولة في الكيمياء الحرارية (مع أجوبتها).....	461
الباب الحادي عشر: الكيمياء الحركية - سرعة التفاعلات الكيميائية	467
1- سرعة التفاعل	467
2- قوانين سرعة التفاعل	468
3- نظرية التصادم	469
4- العلاقة بين التركيز والزمن.....	470
آ) تفاعلات المرتبة الأولى (غير المعكوسة)	470

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
ب) تفاعلات المرتبة الثانية	471
5- تحديد مرتبة التفاعل	472
6- تحديد طاقة التنشيط.....	473
7- آلية التفاعل.....	474
8- تفاعلات الجذور الحرة.....	474
9- الوسيط.....	474
مسائل محلولة في الكيمياء الحركية	476
مسائل غير محلولة في الكيمياء الحركية (مع أجوبتها)	503
الفصل الثاني عشر: الاتزان الكيميائي	509
1- الاتزان الديناميكي	509
2- قانون الاتزان.....	509
3- العلاقة بين ثوابت الاتزان	511
4- حساب ثابت الاتزان	512
5- مبدأ لوشاتيليه.....	513
6- الترموديناميك والاتزان.....	514
7- الاتزان غير المتجانس	515
مسائل محلولة في الاتزان الكيميائي	516
مسائل غير محلولة في الاتزان الكيميائي (مع أجوبتها)	552
الفصل الثالث عشر: الاتزان الأيوني.....	559
1- مفهوم درجة الحموضة (pH) والتأين الذاتي للماء.....	560
2- ثابت تأين الحمض الضعيف K_a والقاعدة الضعيفة K_b	561
3- المحلول المنظم.....	562
4- الأحماض متعددة البروتونات.....	566
5- تميؤ الايونات.....	567
6- تفاعلات الحمض والقاعدة (المعايرة) والأدلة.....	567

تابع المحتويات :

الموضوع	رقم الصفحة
7- الذوبانية وثابت حاصل ضرب الذوبانية	577
8- تأثير الأيون المشترك.....	581
9- متى يتكون الراسب ؟.....	585
مسائل محلولة في الاتزان الايوني.....	590
مسائل غير محلولة في الاتزان الايوني مع أجوبتها.....	629
الفصل الرابع عشر: الكيمياء الكهربائية – الكهروليترات والخلايا الجلفانية ...	635
1- الخلايا الجلفانية	635
2- خلايا التحليل الكهربائي	637
3- الحسابات الكمية في التحليل الكهربائي	639
4- جهود الاختزال القياسية	640
5- الترموديناميك وجهد الخلية	641
مسائل محلولة في الكيمياء الكهربائية	645
مسائل غير محلولة في الكيمياء الكهربائية (مع أجوبتها)	668
الجدول الدوري	670
دليل المصطلحات العلمية	671
المراجع العلمية	691

الباب الأول

مفاهيم أساسية

1- الوحدات (The Units) :

1-1- الملامح الاختيارية لوحدات القياس: وحدات القياس هي وحدات اختيارية، حيث أن كل وحدة من وحدات القياس: الطول، الكتلة، الحجم، درجة الحرارة، الطاقة، هي وحدات اختيارية بدأت بشخص أو مجموعة أشخاص حيث استبدل هؤلاء الأشخاص طول الشبر وقدم الإنسان وذراعه للقياس بوحدات أخرى واتفقوا عليها وأعلنوا هذه الوحدات لهذه الكميات الطبيعية داخل مجتمعاتهم وأصبحت تمثل جزءاً من تراثهم بل ومن قوميتهم واستمر هذا الحال داخل كل دولة حتى حدث عاملان مهمان هما:

(أ) الثورة الصناعية .

(ب) نبذ الدول للحروب بينها وتكوين تجمعات اقتصادية وسياسية .

إن توحيد وحدات القياس تسهياً للتعامل معها كان ضرورياً، وقد سميت هذه الوحدات المتفق عليها دولياً بوحدات النظام الدولي (SI Units) (International system of Units) ورمزها SI، وهكذا استبدلت وحدات الأطوال (الميل، الياردة القدم، البوصة) بالوحدات الدولية (الكيلومتر، المتر، السنتيمتر، المليمتر والكتلة إلى الكيلوجرام و الحجم إلى اللتر والمتر المكعب). تدعى وحدات النظام الدولي SI (أيضاً بوحدات النظام المكثفي أي ذات الم.كغ. ثانيه s . kg . m) أي هي تلك التي تستخدم المتر وحدة للطول والكيلوغرام وحدة للكتلة والثانية وحدة للزمن.

وهناك وحدة مشتقة منها وتدعى بالسغثية (s . g . c) أي أن الطول يقاس بالسنتيمتر والكتلة بالجرام والزمن بالثانية . هذا وتشتق وحدات أخرى من الوحدة

الأساسية في النظام الدولي، فالقوة تقاس بالنيوتن $(N = kg.m/s^2)$ والضغط بالباسكال (Pa)، والطاقة بالجول (J).

أما في النظام السغتي (c.g.s) فتقاس القوة بالداين $(\frac{g.cm}{s^2})$ dyn والضغط بالوحدة $(\frac{dyn}{cm^2} = g/cm.s^2)$ والطاقة بالارج (erg) $(1 erg = g.cm^2/s^2)$ الخ.

كما توجد وحدات أخرى شائعة الاستعمال للضغط مثل الجو (atm) والبار bar $(1 bar = 1.013 atm)$ الخ ... وعلى الطالب تعلم كيفية التحويل من وحدة لأخرى وإتقان ذلك لكثرة ما يستخدمه المهندس من وحدات في القياس .
يوضح الجدول (1-1) وحدات القياس الأساسية في النظام الدولي SI .
كما يوضح الجدول (2-1) مضاعفات هذه الوحدات وأجزائها، أما الجدول (3-1) فيوضح بعض معاملات التحويل المفيدة.

2-1- الطول (Length): حدد النظام الدولي المتر وحدة للطول والجدول (3-1) يوضح معاملات التحويل ومن هذه الوحدة تشتق وحدة المساحة والحجم، وما زالت بعض البلدان تستخدم وحدات الطول المعروفة بالبوصة (in) والياردة (yd)، والميل (mile) .

الجدول (1-1): وحدات القياس الأساسية في النظام الدولي SI .

الرمز Symbol	الوحدة Unit	الكمية Quantity
M	Meter	Length
Kg	Kilogram	Mass
S	Second	Time
A	Ampere	Electric current
K	Kelvin	Temperature
Mol	Mole	Amount of substance
Cd	Candela	Luminous intensity

الجدول (1-2): مضاعفات وحدات القياس وأجزائها في النظام الدولي SI

الجدول: (1-2) مضاعفات وحدات القياس وأجزاؤها في النظام الدولي SI

Prefix	Pronunciation	Symbol	Multiplication Factor
exa	Texaco	E	$1,000,000,000,000,000,000 = 10^{18}$
peta	Petal	P	$1,000,000,000,000,000 = 10^{15}$
tera	terrace	T	$1,000,000,000,000 = 10^{12}$
giga	jig-a(a as in above)	G	$1,000,000,000 = 10^9$
mega	megaphone	M	$1,000,000 = 10^6$
kilo	kill-o(o as in over)	K	$1000 = 10^3$
hecto		H	$100 = 10^2$
deka	deck-to (as in above)	Da	$10 = 10^1$
deci	decimal	D	$0.1 = 10^{-1}$
centi	centigrade	C	$0.01 = 10^{-2}$
milli	militant	M	$0.001 = 10^{-3}$
micro	microphone	μ	$0.000\ 001 = 10^{-6}$
nano	nan-oh(a as in nanny goat)	N	$0.000\ 000\ 001 = 10^{-9}$
pico	peek-oh	P	$0.000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-12}$
femto	fem-toe(fem as in feminine)	F	$0.000\ 000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-15}$
atto	atomize	A	$0.000\ 000\ 000\ 000\ 000\ 001 = 10^{-18}$

الجدول: (1-3) بعض معاملات التحويل المفيدة في وحدات القياس المختلفة .

Table A.6 Equivalents (conversion factors)	
1 m = 39.370 in .	1 kg = 2.2046 lb
1 in. = 2.54 cm (exact)	1 lb = 453.59 g
1 angstrom (\AA) = 1×10^{-10} m (exact)	1 oz = 28.350 g
1 km = 0.62137 mi	1 atm = 1.01325×10^5 Pa (exact)
1 m ³ = 1,000 L (exact)	1 atm = 760 mm Hg (exact)
1 m ³ = 264.17 gal	1 mm Hg = 133.32 Pa
1 m ³ = 35.315 ft ³	1 atm = 14.696 psi
1 dm ³ = 1 L (exact)	1 J = 10^7 ergs (exact)
1 L = 1.0567 qt (U.S.)	1 J = 0.23901 cal
1 gal (U.S.) = 3.7854 L	1 J = 207777×10^{-7} kW . hr
1 ft ³ = 28.316 L	1 eV = 1.6022×10^{-19} J
1 mL = 1 cm ³ (exact)	1 eV = 3.8293×10^{-20} cal
1 mL = 0.061024 in. ³	1 cal = 4.184 J (exact)
1 in. ³ = 16.387 mL	1 Btu = 1054.3 J
$\Delta 1\ ^\circ\text{C} = \Delta 1.8\ ^\circ\text{F}$ (exact)	1 Btu = 251.98 cal

1-3- الحجم (Volume): الحجم هو ناتج ضرب مساحة القاعدة (m^2) × الارتفاع (m)
 $= (m^3)$. حيث الحجم في النظام الدولي SI هي المتر المكعب،
وأجزاءه، وما زالت تستخدم في بعض البلدان وحدات شائعة مثل الجالون (gal)،
والكوارت (qt) والباينت (pint) ($1qt = 2 pint$)، كما يستخدم اللتر (L) والملييلتر
(ml) حيث:

$$1 L = 1000 ml ; 1 L = 1 dm^3$$

$$1 dm^3 = (10 cm)^3 = 1000 cm^3 = 1000 cc$$

والجدول (1-3) يوضح العلاقة بين نماذج الحجم الشائعة للاستخدام .

1-4- الكتلة (mass): ورمزها M وهي كمية المادة التي يحتويها جسم ما، بينما
الوزن W (الحرف الأول من كلمة Weight) هو قوة الجاذبية الواقعة على
جسم ما كتلته m أي أن: $W = m.g$ حيث g هي عجلة الجاذبية الأرضية .

إن الكتلة مقدار ثابت، أما الوزن فهو متغير ويتغير من مكان لآخر (مثلاً تبلغ
عجلة الجاذبية على القمر $\frac{1}{6}$ قيمتها على الأرض أي أن إنساناً كتلته 60 kg على
الأرض يزن 10 kg فقط على سطح القمر)، ويفضل استخدام تعبير الكتلة لأنه
أكثر ثباتاً ويجب الانتباه إلى أن معظم الكتب تتداول كلمة كتلة ووزن بنفس المعنى.

في النظام الدولي تقاس الكتلة بالكيلوجرام (kg) وأجزاءه الجرام
($1 kg = 1000 gm$) .

2- الكثافة (Density): تعتبر الكثافة أحد الثوابت الفيزيائية المهمة وتعرف بأنها
وحدة كتلة الحجم وتساوي حاصل قسمة كتلة المادة بالجرام على حجمها
بالسنتيمترات المكعبة ويرمز لها دائماً بالحرف d مع وضع رمز علوي (t) يبين
درجة الحرارة التي قيست عندها الكثافة (وذلك لاعتمادها على درجة الحرارة)

$$d = \frac{M}{V} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} \quad \dots\dots\dots (1)$$

فمثلاً كثافة الماء عند 4°C تساوي $1\text{ton/m}^3 = 1\text{kg/L} = 1\text{gm/c.c}$

ولتعيين كثافة سائل ما نستعمل المكثاف حيث يوزن المكثاف وهو فارغ w_1 جم
ثم نوزن المكثاف وهو مملوء بالسائل المراد تعيين كثافته w_2 جم
∴ كتلة السائل $= (w_2 - w_1)$ جم .

$$\therefore \text{كثافة السائل} = \frac{\text{كتلة السائل}}{\text{حجم المكثاف}} = \frac{(w_2 - w_1) \text{ جم}}{\text{حجم المكثاف سم}^3} = \text{جم / سم}^3$$

والخاصية الأخرى والتي لها علاقة وثيقة بالكثافة هي الوزن النوعي
(Specific gravity) أو الكثافة النسبية وتعرف بأنها = $\frac{\text{كتلة حجم معين من المادة}}{\text{كتلة نفس الحجم من الماء}}$

لو أخذنا الحجم المقاس $= 1 \text{ سم}^3$.

$$\therefore \text{الكثافة النسبية} = \frac{\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من المادة}}{\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من الماء}} = \frac{\text{كثافة المادة}}{\text{كثافة الماء}}$$

$$\therefore \text{كثافة المادة} = \text{كثافتها النسبية} \times \text{كثافة الماء}$$

ونلاحظ هنا أن الكثافة النسبية لا وحدة لها حيث أنها كتلة مقسومة على كتلة
وأن قيمتها دائماً رقم (عددي) ويمكن تحويلها إلى كثافة بضربها \times كثافة الماء .
وتعتمد وحدات الكثافة على وحدات قياس الكتلة والحجم وسنرى ذلك من خلال
الأمثلة التي سنذكرها وفي النظام الدولي تقاس الكثافة بوحدة (kg/m^3) .
يجدر بنا أن نعرف أيضاً، الكثافة النوعية (Specific gravity) وهي
بالتعريف كثافة المادة نسبة إلى كثافة الماء وكلاهما عند نفس الدرجة من الحرارة
أي:

$$\text{sp.gr.} = \frac{d_{\text{substance}}}{d_{\text{water}}} \quad \text{..... (2) (لا وحدة لها)}$$

أي أن الكثافة النوعية تقول لنا كم مرة تكون كثافة المادة أكبر (أو أصغر) من
كثافة الماء، ويجب أن لا ننسى أن الكثافة تتعلق بدرجة الحرارة، ولذلك فقد شاع
قياس كثافة معظم المواد عند الدرجة 25°C أو 20°C أو عند الدرجة $(+4)$

حيث تكون كثافة الماء مساوية الواحد وتوضع درجة الحرارة كدليل أعلى رمز الكثافة مثل: d^{25} أو d^{20} الخ ...

ومن الواضح أن الكثافة تنخفض عموماً بارتفاع درجة الحرارة (باستثناء الماء حيث تقل كثافته بتجمده ولذلك نرى الثلج يطفو على سطح الماء وليس العكس وحتى في البحار والمحيطات يتجمد السطح ويبقى الماء تحت سطح الثلج سائلاً وهذا من فضل الله وإلا انتهت حياة الأحياء المائية في البحار والمحيطات عند درجة الحرارة المنخفضة) وذلك لأن معظم المواد يزداد حجمها بارتفاع درجة الحرارة مما يجعل المقام في العلاقة (1) أكبر بارتفاع درجة الحرارة ولذلك تنخفض الكثافة .

3- درجة الحرارة (Temperature): هي مقياس لتحديد اتجاه الانتقال التلقائي للحرارة، ولقد شاعت مفاهيم تعودنا عليها مثل: ساخن، بارد، دافئ، وكلها تعابير تدل على الفرق في درجة الحرارة، وتقاس درجة الحرارة بواسطة مقياس درجة الحرارة (الترموميتر Thermometer) ونعرفه جميعاً بقدر ما شاع استخدامه، وشاع كذلك استخدام ثلاثة تدريجات لقياس الحرارة هي: التدريج المئوي ويشمل مقياس سيلزيوس Celsius scale ومقياس كلفن Kelven scale وتدرج مقياس فهرنهايت (Fahrenheit scale)، ويوضح الشكل (1) مقارنة بين التدريجات الثلاثة، أما علاقات التحويل من مقياس لآخر فهي:

$$t_k = t_c + 273.15 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$t_c = \frac{t_F - 32}{1.8} \quad \dots\dots\dots (4)$$

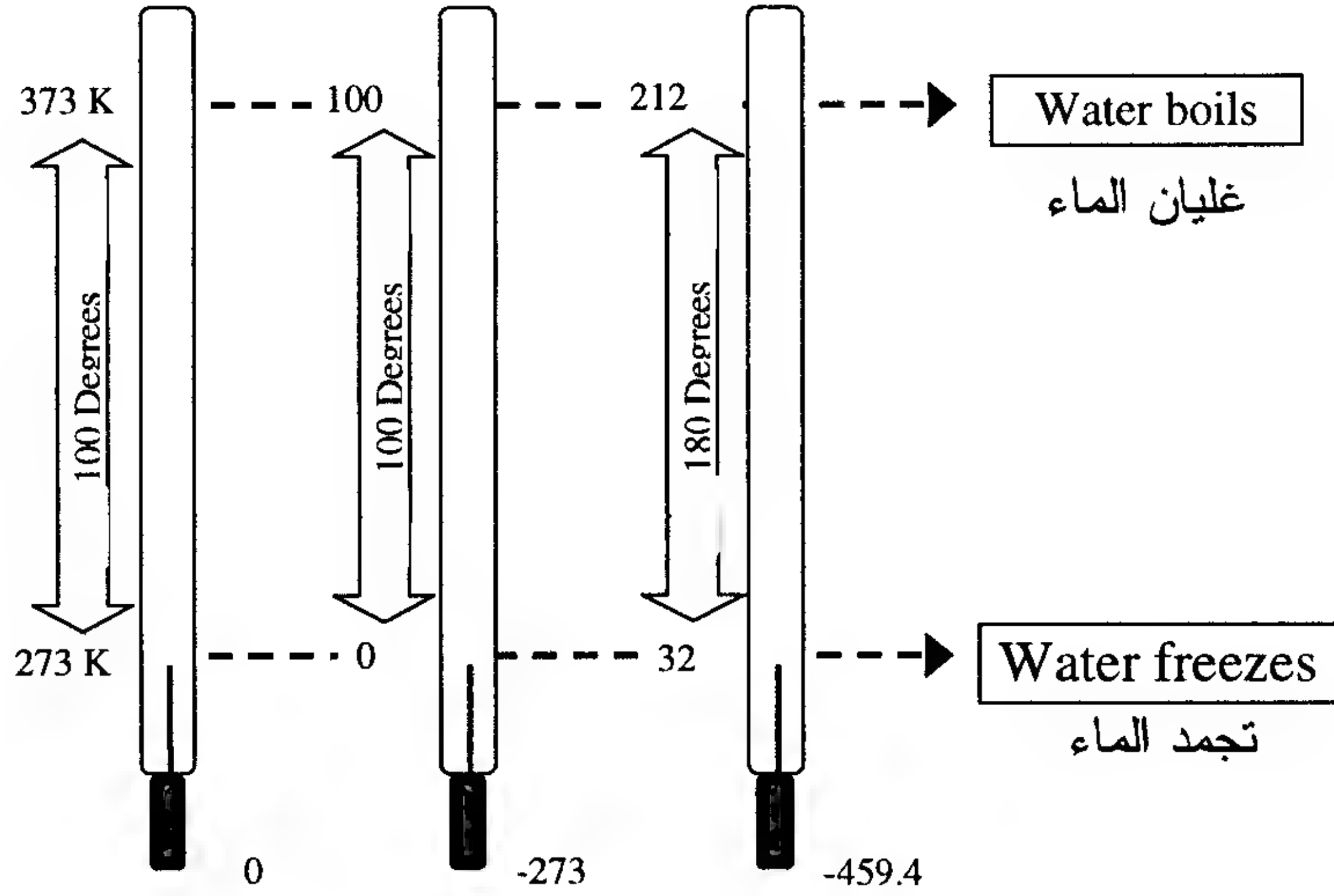
$$t_F = 1.8t_c + 32 \quad \dots\dots\dots (5)$$

T_k = درجة الحرارة وفق مقياس كلفن (k) .

t_c = درجة الحرارة وفق مقياس سيلزيوس ($^{\circ}C$) .

t_F = درجة الحرارة وفق مقياس فهرنهايت ($^{\circ}F$) .

إن وحدات النظام الدولي SI تستخدم تدرج كلفن (K)، ويجب أن نتذكر أن درجة الصفر المطلق في تدرج كلفن تعادل ($- 273.15^{\circ}\text{C}$) أي أن:

$$0\text{ K} = - 273.15^{\circ}\text{C} \quad \dots\dots\dots (6)$$


شكل (1-1) مقارنة بين مقاييس درجة الحرارة، سيلزيوس، كلفن، فهرنهايت

4- الحرارة (Heat): إن التغير في درجة حرارة كمية ما من الماء مثلاً لهو دليل على تغير كمية حرارتها، ويمكن قياس كمية الحرارة التي سببت مثل هذا التغير في درجة الحرارة، باستخدام العلاقة التالية:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta t \quad \dots\dots\dots (7)$$

Q = كمية الحرارة التي امتصتها (أو فقدتها) كمية من المادة مقدارها m .
 Δt = التغير في درجة الحرارة .

$$C = \text{الحرارة النوعية (هي للماء } 4.18 \frac{\text{J}}{\text{gm.}^{\circ}\text{C}}) .$$

- الحرارة النوعية (Specific heat) وتدعى أيضاً السعة الحرارية النوعية، وهي كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من مادة ما درجة مئوية واحدة .

$$\text{sp. heat} = \frac{\text{cal}}{\text{gm. } ^\circ\text{C}}$$

$$\text{sp. heat} = \frac{\text{J}}{\text{gm. } ^\circ\text{C}}$$

في وحدات النظام SI يستخدم الجول (Joule) كوحدة لقياس الطاقة الحرارية (أو الحرارة) وتستخدم كذلك وحدة السعر (Calorie) ورمزها Cal و (K.Cal)

$$1\text{cal} = 4.184 \text{ J} \quad \text{وعلاقة التحويل هي:}$$

$$1 \text{ KJ} = 1000 \text{ J} \quad ; \quad 1 \text{ K. cal} = 1000 \text{ cal}$$

تعرف الحرارة النوعية للماء بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من الدرجة 14.5°C إلى 15.50°C ، وهي تساوي سعرا واحدا (1 cal) أو (4.184 J) .

توجد وحدة أخرى (غير دولية) لكمية الحرارة وهي وحدة الحرارة البريطانية (Btu) و تستخدم لقياس القيمة الحرارية للغاز المباع وهي تعرف بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة رطل (lb) واحد من الماء درجة واحدة فهرنهايت (1°F) .

$$\text{Btu} = 1054.3 \text{ Joule} = 251.98 \text{ Calorie}$$

يستخدم المسعر لقياس كمية الحرارة الناجمة عن التفاعل الكيميائي أي القيمة الحرارية لوقود ما كالاحتراق، أو عن التبادل الحراري بين جسمين وأيضاً لتعيين الحرارة النوعية لمادة . إن الحرارة هي شكل من أشكال الطاقة: الكهربائية، الكيميائية، الميكانيكية، ...الخ، وكلها قابلة للتحويل من شكل إلى آخر باستخدام آلة مناسبة . ولسوف نعرف فيما يلي بعض المفاهيم الحرارية الأساسية:

A- السعة الحرارية (Heat capacity) ورمزها C: هي كمية الحرارة التي يتلقاها الجسم (أو يطلقها) عندما تتغير درجة حرارته بمقدار درجة مئوية واحدة أو هي التغير في درجة حرارة الجسم عند تلقيه لكمية من الطاقة مقدارها Q وهكذا نجد:

$$C = \frac{Q}{\Delta t} \left(\frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} \text{ أو } \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} \right) \dots\dots\dots (8)$$

إن الجسم ذو السعة الحرارية الكبيرة يمكنه أن يمتص أو يحرر كمية كبيرة نسبيا من الطاقة الحرارية دون أن يرافق ذلك تغير كبير في درجة حرارته، ويعد الماء من المواد ذات السعة الحرارية الكبيرة ولذلك فهو يستخدم في نقل الحرارة في أجهزة التدفئة المركزية وهو الذي يسمح بعدم تغير درجة حرارة جسم الإنسان كثيراً بسبب التغيرات الخارجية (يحتوي جسم الإنسان 60-70 % من وزنه ماء تقريباً). أما الحرارة النوعية فهي السعة الحرارية منسوبة إلى جرام واحد من المادة أي أن:

$$\text{Sp. heat} = \frac{C}{\text{gm}} \dots\dots\dots (9) \quad (\text{الحرارة النوعية})$$

$$\text{الحرارة النوعية} = \left(\frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} \right) \div (\text{gm}) = \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}}$$

والجدول (1-4) يبين قيم الحرارة النوعية لبعض المواد

جدول (1-4) الحرارة النوعية لبعض المواد

المادة	الحرارة النوعية J/g.K	الحرارة النوعية Cal / g.K
الماء سائل H ₂ O	4.184	1.000
التلج Ice	2.000	0.478
الكحول الإيثيلي C ₂ H ₅ OH	2.430	0.581
كلوريد الصوديوم NaCl	0.774	0.185
الكربون C	0.531	0.127
الألومنيوم Al	0.887	0.212
الحديد Fe	0.452	0.108
الذهب Au	0.131	0.0312
اليورانيوم U	0.117	0.0280

ويوضح الشكل (1-2) التغير في درجة الحرارة عند إضافة جرام واحد من المواد المبينة



B - السعة الحرارية المولية (Molar heat Capacity) ورمزها C_m : هي السعة الحرارية لمول واحد من المادة أو هي كمية الحرارة (الطاقة) اللازمة لرفع درجة حرارة 1.0 مول من المادة درجة مئوية واحدة .

$$C_m = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{J}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

(الكتلة المولية) × (الحرارة النوعية) = السعة الحرارية المولية

$$\frac{J}{\text{mol} \cdot ^\circ\text{C}} = \left(\frac{J}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \right) \times \left(\frac{\text{gm}}{\text{mol}} \right)$$

فمثلاً السعة الحرارية المولية للماء (بالسعر)

$$= \frac{18\text{gm}}{\text{mole}} \times \frac{1\text{cal}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \times 1.0^\circ\text{C}$$

$$= 18 \text{ Calori / mole}$$

$$= \frac{18 \text{ gm}}{\text{mole}} \times 4.184 \frac{J}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \times 1.0^\circ\text{C}$$

$$= 75.312 \text{ J / mole}$$

C - حرارة الانصهار المولية (Heat of Fusion): هي كمية الحرارة اللازمة لانصهار 1.0 مول من المادة الصلبة وتحولها إلى الطور السائل بدون تغير درجة حرارتها (لاحظ أن الانصهار يتم عند درجة حرارة ثابتة) .

فمثلاً إذا سخنا 1.0 مول من الثلج (18-gm) عند درجة (-10 C) إلى درجة الصفر المئوي (0 C) نجد أن كمية الحرارة اللازمة لذلك هي

$$Q = m c \Delta T$$

وإذا كانت الحرارة النوعية للثلج = 2.0 J / gm C

$$Q = 18\text{gm} \times 2 \frac{\text{J}}{\text{gmC}} \times 10\text{C}$$
$$= 360 \text{ Joule}$$

إذا أضفنا كمية من الحرارة فإن الثلج يبدأ في الانصهار عند درجة الحرارة الثانية (0 C) ونحتاج إلى (6010 J) = 6.01 KJ لتحويل 1.0 مول من الثلج عند درجة (0 C) إلى ماء سائل عند نفس الدرجة .

ويوضح جدول (1-5) الحرارة المولية للانصهار والحرارة المولية للتبخير لبعض المواد

جدول (1-5) الحرارة المولية للانصهار والتبخير لبعض المواد

المادة	الحرارة المولية للتبخير KJ /mole	الحرارة المولية للانصهار KJ / mole
الأمونيا NH ₃	23.26	5.76
البنزين C ₆ H ₆	30.82	9.82
البرومين Br ₂	30.00	10.54
ثاني أكسيد الكربون CO ₂	16.23	7.95
الهيدروجين H ₂	0.904	0.12
كلوريد الهيدروجين HCl	16.15	2.11
الزئبق Hg	59.15	2.30
الأكسجين O ₂	6.82	0.44
الماء H ₂ O	40.66	6.01

D- حرارة التبخير المولية (Heat of Vaporization): هي كمية الحرارة اللازمة لتبخير 1.0 مول من المادة في الطور السائل إلى الطور الغازي دون تغير درجة حرارتها (أي تتم هذه العملية عند درجة ثابتة من الحرارة) .

E- حرارة التكثيف المولية (Heat of Condensation): وهي كمية الحرارة اللازمة لتكثيف 1.0 مول من المادة من الحالة الغازية إلى الحالة السائلة وهي عكس حرارة التبخير . وكمثال تنطلق كمية من الحرارة إلى الوسط المحيط قدرها 40.66KJ عند تكثيف 1.0 مول من البخار عند درجة حرارة 100 C .

F - حرارة التسامي المولية (Heat of Sublimation): هي كمية الحرارة اللازمة لتحويل 1.0 مول من المادة في الطور الصلب إلى الطور الغازي دون المرور بالحالة السائلة وعند درجة حرارة وضغط ثابتين . ويكون هنا:

(11) حرارة الانصهار + حرارة التبخير = حرارة التسامي

G- حرارة الذوبان (Heat of Solution): وهي مقدار التغير في المحتوى الحراري الذي يصاحب عملية إذابة مذاب في مذيب ويعبر عنها بوحدة (KJ/mole) وتعتمد على التركيز النهائي للمحلول .

5- المادة (Matter): تقسم المادة النقية إلى (عناصر ومركبات وخليئات) وعندما تخضع المادة لإجراء كيميائي فإن أبسط مادة نحصل عليها تسمى عنصر وإن اتحاد العناصر ينتج عنه المركبات ونعرف:

آ) العنصر (Element): هو أبسط وأصغر صورة من صور المادة التي لا يمكن أن تتحلل بواسطة إجراء كيميائي إلى مادتين مختلفتين أو أكثر وأصغر وحدة فيه هي الذرة مثال: النحاس - الحديد - الذهب - الكربون - الفضة...الخ

(ب) المركب (Compound): هو مادة محددة التركيب والصفات والتي يمكن أن تتحلل بواسطة إجراء كيميائي إلى مادة أو أكثر تختلف عن المركب في الصفات الطبيعية والكيميائية مثل: CH_4 - NaCl - Na_2CO_3 - $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ - CH_4 .

(ج) الخليط (Mixture): يمكن للخليط أن يكون متجانساً أو غير متجانس .

- الخليط المتجانس (Homogenous mixture) عندما نمزج أي مادتين مع بعضهما فإنهما تشكلان خليطاً متجانساً يبدو وكأنه مادة واحدة (طوراً واحداً) مثل (الكحول الأيثلي والماء) ويكون للخليط صفات محددة تختلف عن صفات وخواص كل من مكوناته، كما أن الهواء خليط متجانس لعدة غازات (هي N_2 , O_2 , Ar , H_2O , CO_2 بالإضافة إلى بخار الماء) ويمكن فصله إلى مكوناته لكن ذلك يتطلب طرقاً خاصة نظراً لارتباط المواد مع بعضها .

- الخليط غير المتجانس (Heterogenous mixture) هو الخليط الناجم

عن مزج مادتين أو عنصرين مع بعضهما البعض ويشكل الخليط طورين منفصلين ويكون لكل مادة فيه صفاتها وخواصها ولا توجد قوى ارتباط فيما بينهما مثال: عندما نمزج برادة الحديد مع برادة النحاس فإن الناتج خليط برادة للمادتين وهما منفصلتان عملياً ويمكن بسهولة فصل الخليط إلى مكوناته، نذكر أيضاً عملية خلط الزيت مع الماء، حيث نلاحظ تشكل ما نسميه خليطاً غير متجانس وينفصل الخليط إلى طبقتين منفصلتين.

نذكر أيضاً بإمكانية تحول المادة من شكل لآخر (صلب - سائل - غاز) كما يحصل للماء مثلاً في الطبيعة، وإن النبات والحيوان يتحلل كذلك والحديد يصدأ وهذه كلها تغيرات طبيعية بطيئة ولكن يمكن إجراء تغيير كيميائي (تفاعل) وبنفس الطريقة ولكنه أسرع .

6- الصيغة الكيميائية (Chemical formula): تعبر الصيغة الكيميائية عن العديد من صفات المركب، فهي تختصر الكثير من المعلومات بصيغة رمزية، وهي تعلمنا قراءة اسم المركب (NaCl) يحوي الصوديوم والكلور ونبدأ قراءة الاسم من اليمين إلى اليسار فنقول كلوريد الصوديوم، ونترات الفضة (AgNO_3)، كما تخبرنا الصيغة بنسبة اتحاد العناصر التي تكون المركب (مثال H_2SO_4 , O_2 , H_2O , CHCl_3) كما تدلنا على عدد المجموعات (مثلاً NH_2^- و SO_4^{2-}) المشاركة في المركب (مثل: $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ و $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) كما تخبرنا بعدد جزيئات الماء المرتبطة بالمركب (مثل: $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$)، وتعلمنا كذلك فيما إذا كانت المادة حامضية أم قاعدية (المواد الحامضية هي التي تحوي بروتون H^+ : H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3 - المواد القاعدية هي تلك التي تحوي مجموعات OH^- : NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$). كما تبين الصيغة فيما إذا كان المركب حمضاً من حموض لويس أو قاعدة لويس وسنذكر أمثلة مفصلة على ذلك في الفصول اللاحقة .

7- التسمية الكيميائية (Chemical Nomenclature)

لكل مادة أسم يفرقها عن بقية المواد الأخرى، وبالرجوع إلى الكتب العلمية المرجعية مثل دليل الكيمياء - والفيزياء فسوف نجد عدداً هائلاً من المركبات الكيميائية مدون بها وفي الأيام الأولى للعلوم اختيرت الأسماء لأسباب مختلفة فقد عرف الماء جيداً منذ القدم بهذا الاسم حتى قبل معرفته كمركب كيميائي يتكون من الهيدروجين و الأكسجين وبتطور علم الكيمياء أصبح من الضروري تطوير نظام التسمية لكي تعطي أسماء واضحة للمواد المختلفة التي يزيد ويتضخم عددها يوماً بعد يوم .

أما اليوم فالقسم الغالب للمواد المعروفة لها أسماء منهجية تبين ما بها من عناصر تدخل في تركيبها، وما زالت بعض المواد محتفظة بأسمائها غير المنهجية مثل الماء والنشادر، وسنقدم تسمية منتظمة للمواد غير العضوية

1. المركبات الثنائية Binary Compounds

i . وهي المركبات المكونة من عنصرين فقط ويسمى المركب بداية باسم الفلز (الأيون الموجب) ثم اللافلز (الأيون السالب) مذيلاً بالنهاية (يد) بالعربية، ide بالإنجليزية مثل ذلك:

NaCl	Sodium chloride	كلوريد الصوديوم
CaCl ₂	Calcium chloride	كلوريد الكالسيوم
Ag ₂ O	Silver oxide	أكسيد الفضة
Ca ₃ P ₂	Calcium phosphide	فوسفيد الكالسيوم
Bi ₂ S ₃	Bismous sulphide	كبريتيد البزموت

ii . إذا كان العنصر فلزاً وله أكثر من تكافؤ مثل النحاس (Cu^{+2} & Cu^{+}) والحديد (Fe^{+3} & Fe^{+2}) والقصدير (Sn^{+4} & Sn^{+2}) نبدأ اسم المركب بهذا الفلز ولتكاثفه الأدنى يذيل اسم الفلز بالنهاية (وز) بالعربية، (ous) بالإنجليزية أما لتكاثفه الأعلى نذيله بالنهاية (يك) بالعربية، (ic) بالإنجليزية وهذه التسمية نظام قديم جداً، وقد وضع العالم الألماني Alfred stock نظاماً سمي باسمه نظام ستوك Stock system وقد بين حالة التأكسد للفلز وتشمل وضع رقم روماني مساو لعدد التأكسد للفلز في أقواس تلي الاسم الإنجليزي المنتظم للعنصر كما هو موضح بالأمثلة التالية:

FeCl ₂	Iron (II) chloride	كلوريد الحديدوز
FeCl ₃	Iron (III) chloride	كلوريد الحديدك
Cu ₂ O	Copper (I) oxide	أكسيد النحاسوز
CuO	Copper (II) oxide	أكسيد النحاسيك
FeS	Ferrous Sulfide	كبريتيد الحديدوز
Fe ₂ S ₃	Ferroic Sulfide	كبريتيد الحديدك
SnCl ₂	Stannous(II)chloride	كلوريد القصديروز
SnCl ₄	Stan nous (IV) chloride	كلوريد القصديريك

وعلى الرغم من أن نظام ستوك هو المفضل هذه الأيام إلا أنه من الضروري معرفة النظام القديم كذلك.

iii. إذا كان المركب يحتوي على عنصرين لافلزين يفضل نظام ثالث تكون فيه أعداد كل ذرة في الجزئ محددة ببادئة إغريقية ونستعمل التعبيرات (1) – mono ، (2) – di ، (3) – tri ، (4) – tetra ، (5) – penta وهكذا

CO	Carbon monoxide	أول أكسيد الكربون
CO ₂	Carbon dioxide	ثاني أكسيد الكربون
NO ₂	Nitrogen dioxide	ثاني أكسيد النيتروجين
N ₂ O ₅	Dinitrogen pentaoxide	خامس أكسيد النيتروجين
PCl ₃	Phosphorous trichloride	ثالث كلوريد الفوسفور
NF ₃	Nitrogen tri fluoride	ثالث فلوريد النيتروجين
PCl ₅	Phosphorous pentachloride	خامس كلوريد الفوسفور
CCl ₄	Carbon tetrachloride	رابع كلوريد الكربون
SiF ₄	Silicon tetrafluoride	رابع فلوريد السيليكون

2. مركبات تحتوي على أيونات متعددة الذرات

لتسمية المركبات التي تحتوي عنصراً موجباً أو كاتيون (Cation) مع شق سالباً أنيون (Anion) فإننا نبدأ بتسمية الكاتيون (الأيون الموجب) ثم بالشق السالب ملاحظين تكافؤ الشقين (الموجب، السالب)، ويفضل نظام ستوك عندما يكون للفلز أكثر من حالة تأكسد واحدة، ومن الأمثلة التي توضح ذلك:

NaNO ₂	Sodium nitrite	نيتريت الصوديوم
KNO ₃	Potassium nitrate	نترات البوتاسيوم
BaSO ₄	Barium sulphate	كبريتات الباريوم
CaSO ₃	Calcium sulphite	كبريتيت الكالسيوم
Na ₂ S	Sodium sulphide	كبريتيد الصوديوم
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Calcium phosphate	فوسفات الكالسيوم
NH ₄ Cl	Ammonium chloride	كلوريد الامونيوم
Na ₂ CO ₃	Sodium carbonate	كربونات الصوديوم
SnSO ₄	Stannous Sulphate	كبريتات القصدير

3. تسمية الأحماض والقواعد

من المواد المهمة في المركبات الكيميائية ما يسمى بالأحماض والقواعد، فالأحماض هي مواد تطلق أيونات H^+ عندما تذوب في الماء وتتكون من شقين، شق سالب (المجموعات الذرية) والشق الموجب الهيدروجين (ويعرف بالهيدروجين البدول) حيث عند تفاعل قاعدة مع حمض تستبدل الهيدروجين بفلز القاعدة أو مجموعة الأمونيوم لتكوين الملح.

القواعد هي مواد تطلق أيونات OH^- عندما تذوب في الماء وتتكون من شقين، شق موجب (فلز أو مجموعة الأمونيوم) وشق سالب (أكسجين أو مجموعة الهيدروكسيد) حيث أن معظم المركبات هي أملاح ناتجة من تفاعل حمض مع قاعدة

i. الأحماض وأملاحها

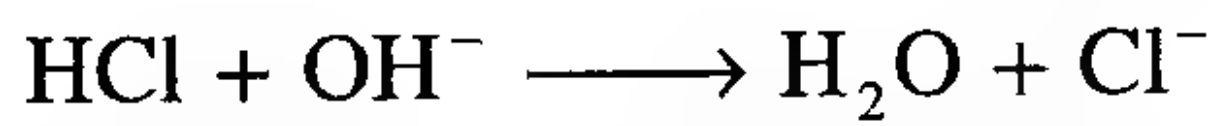
لنبدأ أولاً بتسمية الأحماض

صيغة الحمض	أسم الحمض	أسم الملح
HCl	Hydrochloric acid	حمض الهيدروكلوريك Chloride (Cl^-) كلوريد
HBr	Hydrobromic acid	حمض الهيدروبروميك Bromide (Br^-) بروميد
HI	Hydroiodic acid	حمض الهيدرويوديك Iodide (I^-) يوديد
HF	Hydrofluoric acid	حمض الهيدروفلوريك Fluoride (F^-) فلوريد
HCN	Hydrocyanic acid	حمض الهيدروسيانيك Cyanide (CN^-) سيانيد
H_2S	Hydrosulphuric acid	حمض الهيدروكبريتيك Sulphide (S^{2-}) كبريتيد
HN_3	Hydrazoic acid	حمض الهيدروزيك Nitride (N_3^-) نيتريد

وكذلك الأحماض الأكسجينية التي تحتوي على أقل عدد من ذرات الأكسجين بالنهاية العربية (وز) والإنجليزية (ous) بينما الأكثر احتواء على ذرات الأكسجين بالنهاية العربية (يك) والإنجليزية (ic) .

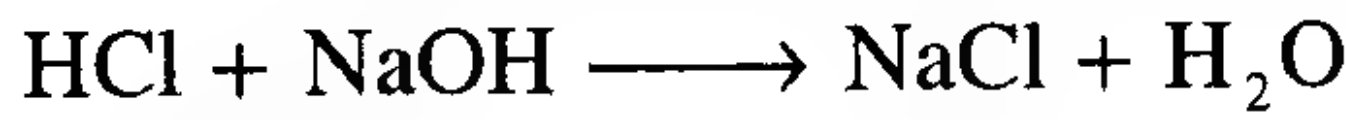
HClO	Hypochlorous acid	هيبوكلوريد (ClO ⁻) حمض هيبوكلوروس
HClO ₂	Chlorous acid	الكلوريت (ClO ₂ ⁻) حمض كلوروس
HClO ₃	Hypochloric acid	كلورات (ClO ₃ ⁻) حمض هيبوكلوريك
HClO ₄	Perchloric acid	بيركلورات (ClO ₄ ⁻) حمض بركلوريك
HNO ₂	Nitrous acid	نيتريت (NO ₂ ⁻) حمض النيتروز
HNO ₃	Nitric acid	نترات (NO ₃ ⁻) حمض النيتريك
H ₂ SO ₃	Sulphorous acid	كبريتيت (SO ₃ ⁻²) حمض الكبريتوز
H ₂ SO ₄	Sulphuric acid	كبريتات (SO ₄ ⁻²) حمض الكبريتيك
H ₂ CrO ₄	Chromic acid	كرومات (CrO ₄ ⁻²) حمض الكروميك
H ₃ BO ₃	Boric acid	بورات (BO ₃ ⁻³) حمض البوريك
H ₃ PO ₃	Phosphorous acid	فوسفيت (PO ₃ ⁻³) حمض الفوسفوروز
H ₃ PO ₄	Phosphoric acid	فوسفات (PO ₄ ⁻³) حمض الفوسفوريك
CH ₃ COOH	Acetic acid	خلات (CH ₃ COO ⁻) حمض الخليك
H ₂ CO ₃	Carbonic acid	كربونات (CO ₃ ⁻²) حمض الكربونيك

وعندما يسمح لهذه الأحماض بالتفاعل مع أيون الهيدروكسيد يتكون أنيون (فيما يسمى بتفاعلات التعادل) وكمثال



لاحظ أن مثل هذه الأحماض بتفاعلها تعطي الأملاح مثال ذلك كلوريد الصوديوم

ينتج من تفاعل حمض HCl مع القاعدة NaOH



الصيغة	اسم القاعدة	الملح
KOH	هيدروكسيد البوتاسيوم	Potassium hydroxide
NaOH	هيدروكسيد الصوديوم	Sodium hydroxide
Ca(OH) ₂	هيدروكسيد الكالسيوم	Calcium hydroxide
Ba(OH) ₂	هيدروكسيد الباريوم	Barium hydroxide
Sr(OH) ₂	هيدروكسيد السترونشيوم	Strontium hydroxide
Mg(OH) ₂	هيدروكسيد المغنيسيوم	Magnesium hydroxide
Pb(OH) ₂	هيدروكسيد الرصاص	Lead hydroxide
Al(OH) ₃	هيدروكسيد الألومنيوم	Aluminum hydroxide
Cr(OH) ₃	هيدروكسيد الكروم	Chromium hydroxide
Bi(OH) ₃	هيدروكسيد البزموت	Bismuth hydroxide
Fe(OH) ₂	هيدروكسيد الحديدوز	Ferrous hydroxide or Iron (II) hydroxide
Fe(OH) ₃	هيدروكسيد الحديدك	Ferric hydroxide or Iron (III) hydroxide
Sn(OH) ₂	هيدروكسيد القصدير	Stannous hydroxide, Sn(II) hydroxide
Sn(OH) ₄	هيدروكسيد القصدير	Stannic hydroxide Sn(IV) hydroxide
NH ₄ OH	هيدروكسيد الأمونيوم	Ammonium hydroxide

مسائل محلولة في المفاهيم الأساسية

1- حول وحدة اللتر L إلى: دسم³ (dm³) ومتر مكعب (m³) وسم³ (cm³) .

الحل:

إن طريقة التحويل تستند إلى القاعدة التالية:

الكمية بالوحدة المطلوب = الكمية بالوحدة المعطاة × معامل التحويل

ومعامل التحويل يكون كسرا بسطه = مقامه بحيث نختار البسط بالوحدة المطلوبة والمقام بالوحدة المعطاة (والمطلوب تغييرها) ويمكن ان يتكرر معامل التحويل اكثر من مرة حتى نحصل على الكمية بالوحدة المطلوبة.

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 \left(\frac{1 \text{ dm}}{10 \text{ cm}} \right)^3 = 1.0 \times 10^3 \cancel{\text{cm}^3} \left(\frac{1 \text{ dm}^3}{1 \times 10^3 \cancel{\text{cm}^3}} \right) = 1.0 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right)^3 = 1.0 \times 10^3 \cancel{\text{cm}^3} \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1 \times 10^6 \cancel{\text{cm}^3}} \right) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$1 \text{ L} = (10 \text{ cm}) (10 \text{ cm}) (10 \text{ cm}) = 1000 \text{ cm}^3$$

$$1000 \text{ C.C} = \text{dm}^3$$

2- حول 3.25 متر إلى مليمتراً (mm) .

الحل:

بالاستفادة من معلومات الجدول (2) فإننا نجد العلاقة بين المتر والمليمتراً.

$$3.25 \text{ m} = ? \text{ mm}$$

$$1 \text{ m} = 1000 \text{ mm} = 10^3 \text{ mm}$$

$$3.25 \text{ m} = 3.25 \cancel{\text{m}} \left(\frac{1000 \text{ mm}}{1 \cancel{\text{m}}} \right) = 3250 \text{ mm}$$

3- سجل رقم عالمي لأطول قفزة عام 1975 وبلغ 29.21 قدماً . استخدم طريقة معامل التبدل لتحويل هذه المسافة إلى متر .

طريقة الحل: تعتمد طريقة التبدل على العلاقة بين بعض الوحدات لبناء معامل التحويل المطلوب آخذين في الحسبان الانتقال من معامل تحويل لآخر بحيث أن الوحدات تختصر فيما بينها ماعدا الواحدة المطلوبة وهي المتر .
لدينا إذن:

$$1 \text{ ft} = 12 \text{ in} ; 1 \text{ in} = 2.54 \text{ cm} ; 100 \text{ cm} = 1 \text{ m}$$

$$(29.21 \cancel{\text{ft}}) \times \left(\frac{12 \cancel{\text{in}}}{1 \cancel{\text{ft}}} \right) \times \left(\frac{2.54 \cancel{\text{cm}}}{1 \cancel{\text{in}}} \right) \times \left(\frac{1 \cancel{\text{m}}}{100 \cancel{\text{cm}}} \right) = 8.903 \text{ m}$$

هذا ويمكن استخدام أية معاملات تحويل أخرى، مثلاً:

$$3 \text{ ft} = 1 \text{ yd} ; 1 \text{ yd} = 0.9144 \text{ m}$$

$$(29.21 \cancel{\text{ft}}) \times \left(\frac{1 \cancel{\text{yd}}}{3 \cancel{\text{ft}}} \right) \times \left(\frac{0.9144 \text{ m}}{1 \text{ yd}} \right) = 8.903 \text{ m}$$

4- خزان أبعاده (100 . 30 . 20 . cm) أوجد حجمه باللتر، والجالون والمتر المكعب .

الحل:

$$V = (100 \text{ cm}) (30 \text{ cm}) (20 \text{ cm}) = 6.0 \times 10^4 \text{ cm}^3$$

$$1 \text{ L} = 1000 \text{ cm}^3 = 1.0 \times 10^3 \text{ cm}^3$$

$$V = (6.0 \times 10^4 \cancel{\text{cm}^3}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1.0 \times 10^3 \cancel{\text{cm}^3}} \right) = 60 \text{ L}$$

ومن الجدول (3) نجد:

$$1 \text{ gal} = 3.786 \text{ L}$$

$$V = (60 \cancel{\text{L}}) \left(\frac{1 \text{ gal}}{3.786 \cancel{\text{L}}} \right) = 15.85 \text{ gal}$$

$$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$$

$$V = (60 \cancel{\text{L}}) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \cancel{\text{L}}} \right) = 0.06 \text{ m}^3$$

5- حوّل إلى الوحدات المبينة فيما يلي:

- a) 142 cm/sec → km/h and mile/h
b) 105 L → gal and m³
c) 14 kg → Lbs* and ton

الحل:

a) 1 km = 1000 m = 1 x 10⁵ cm

1 h = 60 min = 3600 sec

$$(142 \text{ cm/sec}) \left(\frac{1 \text{ km}}{1 \times 10^5 \text{ cm}} \right) \div \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ sec}} \right) =$$

$$\left(\frac{142 \text{ km}}{10^5 \text{ sec}} \right) \times \left(\frac{3600 \text{ sec}}{1 \text{ h}} \right) = 5.12 \text{ km/h}$$

1 mile = 1.609 km

$$= (142 \text{ cm/sec}) \left(\frac{1 \text{ km}}{10^5 \text{ cm}} \right) \left(\frac{\text{mile}}{1.609 \text{ km}} \right) \times \left(\frac{3600 \text{ sec}}{1 \text{ hr}} \right)$$

$$= 3.17 \frac{\text{mile}}{\text{hr}}$$

b) 1 gal (us)** = 3.7854 L

1 m³ = 1000 L

$$(105 \text{ L}) \left(\frac{1 \text{ gal}}{3.7854 \text{ L}} \right) = 27.74 \text{ gal}$$

$$(105 \text{ L}) \left(\frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ L}} \right) = 0.105 \text{ m}^3$$

c) 1 ton = 1000 kg

1 Lbs = 453.59 gm ; 1 Kg = 2.2046 Lb

* الليبرة (رطل بالعربية وتساوي 453.59 جرام).

** جالون أمريكي ويساوي 3.7854 لتر.

$$(14 \text{ Kg}) \left(\frac{2,2046 \text{ Lb}}{1 \text{ Kg}} \right) = 30.86 \text{ Lb}$$
$$(14 \text{ Kg}) \left(\frac{1 \text{ ton}}{1000 \text{ Kg}} \right) = 0.014 \text{ ton}$$

6- قام طالب بقياس حجم قطعة من الحديد فوجدته مساوياً إلى 0.880 cm^3 (أو 0.880 ml)، ثم وزنه فوجد أن كتلته تساوي (6.92 gm) ، ما هي كثافة الحديد؟

$$d = \frac{M}{V} = \frac{6.92 \text{ gm}}{0.880 \text{ cm}^3} = 7.86 \text{ gm/cm}^3 = 7.86 \text{ gm/ml}$$

7- تبلغ كثافة قطعة نموذجية من خشب الماهوغني الإسباني (spanish mahogny) ما مقداره (0.86 gm/cm^3) ؟ ما حجم قطعة من خشب الماهوغني كتلتها (75 gm) ؟
الحل:

من معلومة الكثافة نجد أن: 1 cm^3 يزن 0.86 gm

$$(75 \text{ gm}) \left(\frac{1 \text{ cm}^3}{0.86 \text{ gm}} \right) = 87 \text{ cm}^3$$

$$V = \frac{m}{d} = \frac{75 \text{ g}}{0.86 \text{ gm/cm}^3} = 87 \text{ cm}^3 \quad \text{أو:}$$

8- ما حجم قطعة من الفضة كتلتها (2.86 gm) إذا كانت كثافة الفضة (10.5 gm/cm^3) ؟ وما كتلة (16.3 cm^3) من الفضة؟

$$V = \frac{M}{d} = \left(\frac{2.86 \text{ gm}}{10.5 \text{ gm/cm}^3} \right) = 0.27 \text{ cm}^3$$

$$m = d \cdot V = (10.5 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3}) (16.3 \text{ cm}^3) = 171.15 \text{ gm}$$

9- يعدّ الميثانول (CH_3OH) وقوداً سائلاً وله كثافة نوعية (0.792) . احسب كثافته بوحدات: gm/ml , Lb/gal , Lb/ft^3 .

الحل:

إن كل ما يلزمنا هو كثافة الماء بالوحدات المطلوبة وبلاستفادة من العلاقة (1) نجد أن:

$$d_w = 1.00 \text{ gm/ml} = 8.34 \text{ Lb/gal} = 62.4 \text{ Lb/ft}^3 \quad (w = \text{water})$$

$$\text{Sp. gr} = \frac{d_{\text{sub.}}}{d_w} \quad (\text{sub.} = \text{substance})$$

$$d_{\text{sub.}} = (\text{sp.gr}) (d_w)$$

$$d_{\text{CH}_3\text{OH}} = (0.792) (1.00 \text{ gm/ml}) = 0.792 \text{ gm/ml}$$

$$= (0.792) (8.34 \text{ Lb/gal}) = 6.61 \text{ Lb/gal}$$

$$= (0.792) (62.4 \text{ Lb/ft}^3) = 49.4 \text{ Lb/ft}^3$$

ملحوظة: عندما نعبر عن الكثافة بوحدة (gm/ml) فإن قيمتها تطابق قيمة الكثافة النوعية .

10- احسب الكثافة النوعية بوحدات (SI) لمادة كتلتها (4.2 kg) وحجمها (5.2 m^3) .

$$d = \frac{M}{V} = \frac{4.2 \text{ kg}}{5.2 \text{ m}^3} = 0.81 \text{ kg/m}^3$$

$$d_w = 1.0 \text{ gm/ml} \quad (\text{cgs بوحدات})$$

$$d_w = (1.0 \frac{\text{gm}}{\text{ml}}) (\frac{10^{-3} \text{ kg}}{\text{gm}}) (\frac{1 \text{ ml}}{10^{-6} \text{ m}^3}) = 1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\text{sp.gr} = \frac{d_{\text{sub.}}}{d_w} = \frac{(0.81 \text{ kg/m}^3)}{(1.0 \times 10^3 \text{ kg/m}^3)} = 0.81 \times 10^{-3}$$

11- تساوي الكثافة النوعية لحمض الكبريتيك (H_2SO_4) المستخدم في النضائد الرصاصية (1.285) ويحتوي محلول الحمض على 38% وزناً من حمض الكبريتيك . احسب كتلة الحمض النقي (الصافي) في لتر من محلول النضيدة .

الحل:

$$d_{H_2SO_4} = (sp.gr) (d_w) = (1.285)(1.0 \text{ gm/cm}^3) = 1.285 \text{ gm/cm}^3$$

$$m = d \cdot V = (1.285 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3})(1000 \text{ cm}^3) \text{ كتلة لتر من محلول النضيدة}$$

$$m = 1285 \text{ gm}$$

كتلة الحمض النقي في لتر من محلول النضيدة

$$m_{H_2SO_4} = (1285 \text{ gm}) \left(\frac{38}{100} \right) = 488 \text{ gm}$$

12- يستخدم الأكسجين السائل كوقود في الصواريخ، وتبلغ درجة غليانه (-183°C). ماهي درجة غليانه بدرجات كلفن وفهرنهايت ؟

الحل:

نستخدم علاقات التحويل التالية:

$$T(k) = t_C + 273.15$$

$$t_F = 1.8 t_C + 32$$

$$T(k) = -183 + 273.15 = 90.15 \text{ k}$$

$$t_F = 1.8 \times (-183) + 32 = -297.4^\circ \text{F}$$

13- عند أية درجة حرارة تتساوى قراءة درجة الحرارة على كل من التدرج المئوي والفاهرنهايتي .

الحل:

$$x = t_F = t_C \text{ تتساوى القراءة عندما يكون:}$$

$$t_F = 1.8 t_C + 32 \text{ ومنه نجد:}$$

$$\begin{aligned} X &= 1.8 x + 32 \\ &= 1.8 x - x = -32 \\ 0.8x &= -32 \\ x &= \frac{-32}{0.8} = -40 \text{ } ^\circ\text{C} \text{ أو } -40 \text{ } ^\circ\text{F} \end{aligned}$$

14- حول (160 °F) إلى درجات سيلزيوس وكلفن

$$\begin{aligned} t_c &= \frac{t_f - 32}{1.8} ; T(k) = t_c + 273.15 \\ t_c &= \frac{160 - 32}{1.8} = \frac{128}{1.8} = 71.11 \text{ } ^\circ\text{C} \\ T(k) &= 71.11 + 273.15 = 344.26 \text{ k} \end{aligned}$$

15- غاز الهيليوم له درجة غليان تساوي (4 k) وهي أقل درجة غليان للغازات .
احسب الدرجة وفق تدريج سيلزيوس وفهرنهايت .

$$\begin{aligned} T(k) &= t_c + 273.15 \Rightarrow t_c = T(k) - 273.15 \\ t_c &= 4 - 273.15 = -269.15 \text{ } ^\circ\text{C} \\ t_F &= 1.8 t_c + 32 = 1.8 \times (-269.15) + 32 = -516.47 \text{ } ^\circ\text{F} \end{aligned}$$

16- احسب كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة 125 gm من الماء من
الدرجة 23 °C إلى 100 °C .

الحل:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta t$$

$$= (125 \text{ gm}) \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (100 - 23 \text{ } ^\circ\text{C}) = 40271 \text{ J}$$

17- احسب كمية الحرارة (بوحدة Btu) اللازمة لتسخين جالون من الماء من 70° F إلى 212 °F .

الحل:

$$Q \text{ (Btu)} = (m \cdot \text{Lb}) (\Delta t \cdot ^\circ\text{F})$$

$$= (1 \text{ gal}) \left(\frac{3.7854 \text{ L}}{1 \text{ gal}} \right) \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) \left(1.00 \frac{\text{gm}}{\text{cm}^3} \right) \left(\frac{1 \text{ Lb}}{453.59 \text{ gm}} \right) \times (212 - 70 ^\circ\text{F})$$

$$= (8.35 \text{ Lb}) (142 ^\circ\text{F})$$

$$Q = 1185.7 \text{ Lb} \cdot ^\circ\text{F} \approx 1185.7 \text{ Btu}$$

طريقة ثانية: يمكن حساب هذه الكمية وذلك بتحويل الجالون إلى لتر ودرجات الحرارة فهرنهايت إلى سيلزيوس كما يلي مع العلم أن (1 Btu = 1054.3 J) .

$$70 ^\circ\text{F} \Rightarrow t_c = \frac{(t_F - 32)}{1.8} = \frac{(70 - 32)}{1.8} = \frac{38}{1.8} ^\circ\text{C} = 21.11 ^\circ\text{C}$$

$$t_c = \frac{(212 - 32)}{1.8} = 100 ^\circ\text{C}$$

$$1 \text{ gal} = 3.7854 \text{ L}$$

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta t$$

$$= (1 \text{ gal}) \left(\frac{3.7854 \text{ L}}{1 \text{ gal}} \right) \left(\frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ L}} \right) \left(\frac{1.00 \text{ gm}}{\text{cm}^3} \right) \times \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (100 - 21.11 ^\circ\text{C})$$

$$Q = 1249468.78 \text{ J}$$

$$Q = (1249468.78 \text{ J}) \left(\frac{1 \text{ Btu}}{1054.3 \text{ J}} \right) = 1185.12 \text{ Btu}$$

18- أحسب كمية الحرارة بالكيلو جول اللازمة لتحويل (100gm) من الثلج عند الدرجة صفر سيلزيوس إلى بخار عند الدرجة (100 °C) .

الحل: يجب الانتباه هنا إلى أن الثلج ينصهر أولاً من ثلج صلب عند الدرجة صفر مئوية (سيلزيوس) إلى ماء سائل عند الدرجة صفر مئوية وهذه الكمية من الحرارة تساوي حرارة الانصهار (79.9cal/gm) ، كما أن الماء السائل عند الدرجة 100 °C سوف يتحول أيضاً إلى غاز (بخار) عند الدرجة 100 °C وسيمتص حرارة التبخر التي تساوي (540 cal/gm) .

$$Q_{\text{total}} = Q_1 (\text{انصهار}) + Q_2 (\text{تسخين الماء}) + Q_3 (\text{تبخير})$$

$$Q_1 = (100 \text{ gm}) (79.9 \frac{\text{cal}}{\text{gm}}) = 7990 \text{ cal}$$

$$Q_2 = (100 \text{ gm}) (\frac{1 \text{ cal}}{\text{gm}}) (100 - 0) = 10\,000 \text{ cal}$$

$$Q_3 = (100 \text{ gm}) (540 \frac{\text{cal}}{\text{gm}}) = 54000 \text{ cal}$$

$$Q_{\text{total}} = 7990 + 10\,000 + 54000 = 71990 \text{ Cal}$$

$$= (71990 \text{ Cal}) (\frac{4.184 \text{ J}}{\text{Cal}}) = 301206 \text{ J} = 301.2 \text{ KJ}$$

19- قطعة من الحديد كتلتها (12.4 gm) سخنت إلى الدرجة (97 °C) ثم أُلقيت في وعاء معزول (مسعر) يحوي (52 gm) من الماء عند الدرجة (21 °C) ، وبعد الوصول إلى التوازن الحراري ارتفعت درجة حرارة الماء إلى (22.9 °C) . احسب الحرارة النوعية لقطعة الحديد .

الحل:

$$Q = m \cdot C \cdot \Delta t \quad (C = \text{الحرارة النوعية})$$

الحرارة التي فقدها الحديد = الحرارة التي امتصها ماء المسعر

$$(52 \text{ gm}) \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \right) (22.9 - 21.0 ^\circ\text{C}) = (12.4 \text{ gm}) (C) (97 - 22.9 ^\circ\text{C})$$

$$38 \text{ J} = (918.84 \text{ gm} \cdot ^\circ\text{C}) \times C$$

$$C = \frac{413.38 \text{ J}}{918.84 \text{ gm} \cdot ^\circ\text{C}} = 0.4498 \text{ J/gm} \cdot ^\circ\text{C}$$

20- تبلغ السعة الحرارية لمسعر ($10 \text{ J/}^\circ\text{C}$) . وضعت فيه قطعة حديد كتلتها (20 gm) عند الدرجة ($80 ^\circ\text{C}$) وكان يحوي كمية من الماء درجة حرارتها ($25 ^\circ\text{C}$) . بلغت درجة الحرارة النهائية (للماء والمسعر والحديد $30 ^\circ\text{C}$) .
ما كتلة الماء الموجود في المسعر مع العلم أن الحرارة النوعية للحديد هي

$$\left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \right) \text{ وللماء هي } \left(0.4498 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}} \right)$$

الحل:

يتوجب الملاحظة هنا أن مادة المسعر (دون ما يحويه من ماء) سوف تمتص مقداراً من الحرارة يتناسب مع سعته الحرارية، لذلك يتوجب أخذ ذلك في الحسبان .

$$Q_{\text{Fe}} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{مسعر}} \cdot \Delta t$$

$$m_{Fe} \cdot C_{Fe} \Delta t = m_{H_2O} \cdot C_{H_2O} \Delta t + C_{مسر} \Delta t$$

$$(20 \text{ gm}) (0.4498 \frac{\text{J}}{\text{gm}^\circ\text{C}}) (80 - 30^\circ\text{C}) = m_{H_2O} (4.184 \frac{\text{J}}{\text{gm}^\circ\text{C}}) (30 - 25^\circ\text{C}) + 10 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} (30 - 25^\circ\text{C})$$

$$449.8 \text{ J} = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{\text{J}}{\text{gm}}) + 50 \text{ J}$$

$$449.8 \text{ J} - 50 \text{ J} = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{\text{J}}{\text{gm}})$$

$$399.8 \text{ J} = m_{H_2O} \cdot (20.92 \frac{\text{J}}{\text{gm}})$$

$$m_{H_2O} = \frac{399.8 \text{ J}}{20.92 \text{ J/gm}} = 19.11 \text{ gm}$$

21- احسب درجة الحرارة النهائية بعد خلط 100 جم من الماء عند 100°C مع 50 جم من الماء عند 10°C في وعاء معزول .

الحل: : Q_1 كمية الحرارة المفقودة من الكمية الأولى من الماء .

: Q_2 كمية الحرارة المكتسبة من الكمية الثانية من الماء .

T_f : درجة الحرارة النهائية للمزيج .

بعد التوازن الحراري في النظام فإن $Q_1 = Q_2$

$$m_1 \cdot C_1 \cdot \Delta t_1 = m_2 \cdot C_2 \cdot \Delta t_2 \quad (C_1 = C_2 \text{ للماء نفسه})$$

$$(100)(100 - T_f) = 50(T_f - 10)$$

$$10000 - 100 T_f = 50 T_f - 500$$

$$10500 = 150 T_f$$

$$T_f = \frac{10500}{150} = 70^\circ\text{C}$$

طريقة ثانية: بما أن الوعاء معزول فيعني ذلك عدم فقدان الحرارة ويمكننا

$$Q_1 + Q_2 = 0 \quad \text{القول إن:}$$

$$(100 \text{ gm}) \cdot C_1 \cdot (100 - T_f) - (50 \text{ gm}) \cdot C_1 \cdot (T_f - 10) = 0$$

$$(100 \text{ gm}) \cdot C_1 \cdot (100 - T_f) = (50 \text{ gm}) \cdot C_1 \cdot (T_f - 10)$$

$$10\,000 - 100 T_f = 50 T_f - 500$$

$$10\,500 = 150 T_f$$

$$T_f = 70$$

22- احسب كمية الحرارة اللازمة لتسخين قطعة من الحديد كتلتها (10gm) من 77°F إلى 100°C . إذا استخدمت نفس كمية الحرارة السابقة لتسخين قطعة من الذهب كتلتها (10gm) عند 25°C أي المعدنين يسخن أكثر؟ ولماذا؟ مع العلم أن الحرارة النوعية للحديد

$$\text{تساوي } (0.452 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}}) \text{ وللذهب تساوي } (0.117 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}}) .$$

الحل:

لنحسب أولاً كمية الحرارة اللازمة لتسخين قطعة الحديد .

$$t_c = \frac{(t_F - 32)}{1.8} = \frac{(77 - 32)}{1.8} = 25^\circ\text{C}$$

$$Q_{Fe} = m \cdot C \cdot \Delta t = (10 \text{ gm}) (0.452 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}}) (100 - 25^\circ\text{C})$$

$$Q_{Fe} = 339 \text{ J}$$

$$Q_{Au} = m \cdot C \cdot \Delta t = (10 \text{ gm}) (0.117 \frac{\text{J}}{\text{gm} \cdot ^\circ\text{C}}) (t_{Fe} - 25)$$

$$339 = 1.17 (t_{Fe} - 25) = 1.17 t_{Fe} - 29.25$$

$$1.17 t_{Fe} = (339 + 29.25) = 368.25$$

$$t_{Fe} = 314.74^\circ\text{C}$$

∴ بالحساب تبين أن (10 gm) من الذهب تسخن أكثر من (10 gm) من الحديد عندما يعطى المعدنان نفس الكمية من الحرارة .

ملاحظة: كان بالإمكان الإجابة على سؤال أي المعدنين يسخن أكثر وذلك إذا ما قارنا قيم الحرارة النوعية للمعدنين .

بما أن الحرارة النوعية للذهب أصغر من الحرارة النوعية للحديد، فإن الذهب يسخن أكثر عند تلقيه لنفس كمية الحرارة من أجل نفس الكتلة، ولنتذكر أن الحرارة النوعية إنما هي كمية الحرارة اللازمة لتغيير درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة .

23 - اكتب صيغة المركبات التالية: كلوريد الألمنيوم - نترات البوتاسيوم -
خلات (أسيتات) الرصاص - الأسيتالدهيد - كربونات الزنك،
كربونات الصوديوم - ثاني كربونات الصوديوم (أو كربونات الصوديوم
الحامضية) - حمض الفسفور .

الحل:

كلوريد الألمنيوم $AlCl_3$ ؛ نترات البوتاسيوم KNO_3 =
خلات الرصاص $(CH_3COO)_2Pb$ ؛ الأسيتالدهيد CH_3CHO =
كربونات الزنك $ZnCO_3$ ؛ كربونات الصوديوم Na_2CO_3 =
بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ ؛ حمض الفوسفور H_3PO_4 =

24- اكتب اسم المركبات التالية:

KOH - CO_2 - $Fe(NO_3)_3$ - $NaNO_3$ - $Fe_2(CO_3)_3$
 Na_3PO_4 - $(NH_4)_2SO_4$ - $CrCl_3$

الحل:

$Fe_2(CO_3)_3$ = كربونات الحديد ؛ $NaNO_3$ = نترات الصوديوم
 $Fe(NO_3)_3$ = نترات الحديد ؛ CO_2 = ثاني أكسيد الكربون
 KOH = هيدروكسيد البوتاسيوم ؛ $CrCl_3$ = كلوريد الكروم
 $(NH_4)_2SO_4$ = كبريتات الأمونيوم ؛ Na_3PO_4 = فوسفات الصوديوم

مسائل غير محلولة مع أجوبتها

1- حوّل إلى الوحدات المبينة:

- | | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| a) 10.0 cm \rightarrow km | d) 37.5 ml \rightarrow L |
| b) 5.3 gm \rightarrow mg | e) 0.125 L \rightarrow ml |
| c) 5.3 mg \rightarrow kg | f) 342 nm \rightarrow mm |

- ج: a) 1×10^{-4} km b) 5.3×10^3 mg c) 5.3×10^{-6} kg
d) 3.75×10^{-2} L e) 125 ml f) 3.42×10^{-4} mm

2- حوّل إلى الوحدات المبينة:

- | | |
|----------------------------|----------------------------------|
| a) 36 in \rightarrow cm | d) 1 cup (8 oz) \rightarrow ml |
| b) 5.0 Lb \rightarrow kg | e) 55 mi/h \rightarrow km/h |
| c) 3.0 qt \rightarrow ml | f) 50.0 mile \rightarrow km |

- ج: a) 91 cm b) 2.3 kg c) 2.8×10^3 m
d) 237 ml e) 88 km/h f) 80.50 km

3- حوّل إلى درجات الحرارة المبينة:

- | | | |
|---------------------------|---------------------------|----------|
| a) 24 °C \rightarrow °F | d) 50 °F \rightarrow °C | |
| b) 10 °C \rightarrow °F | e) 30 °C \rightarrow K | |
| c) 41 °F \rightarrow °C | f) -10 °C \rightarrow K | |
| a) 75 °F | b) 50 °F | c) 5 °C |
| d) 10 °C | e) 303 K | f) 263 K |

ج:

4- تبلغ كثافة البنزين (الجازولين) حوالي (0.65 gm/ml) . كم يزن 25 جالون ؟

(a) بالكيلوجرام ؟ (b) بالباوند (Lb) .

- ج: a) 62 kg b) 1.4×10^2 Lb

5- يعد الأسيتون مزيلا لطلاء الأظافر، وله كثافة تساوي (0.791 gm/ml) .
ما حجم (10 gm) من الأسيتون ؟

ج: 12.6 ml .

6- استخدم ثنائي ايثيل الايتر كمخدر، وتساوي كثافته (0.715 gm/ml) . ماهي
كثافته النوعية ؟

ج: 0.715 .

7- المكثاف جهاز زجاجي بسيط (يشبه القارورة ذات الغطاء) ويستخدم
لقياس كثافة السوائل . يزن مكثاف جاف وفارغ 27.314 gm ويزن بعد أن
يملأ بالماء المقطر عند (25 °C) 36.842 gm . وعندما يملأ بالكلوروفورم
يزن 41.428 gm عند 25 °C ، وتساوي كثافة الماء 0.99704 gm/ml
عند 25 °C (a) ما حجم المكثاف ؟ (b) ما كثافة الكلوروفورم ؟

ج: b) 1.4769 gm/ml ؛ a) 9.5563 ml

8- تبلغ كثافة الألمنيوم (2.70 gm/ml) .
(a) ما قيمة كثافته النوعية (Sp . gr) ؟
(b) ما كثافة الألمنيوم بوحدة Lb/ft³ ؟

ج: b) 169 Lb/ft³ a) Sp . gr = 2.70

9- ايثيل الاستات (خلات الايثيل) مذيب عديم اللون له رائحة الفواكه ويستخدم
في صناعة اللدائن، تبلغ كثافته النوعية (0.902) ماهي كثافته ؟
(a) بوحدة (gm/ml) ؛ (b) بوحدة (Lb/gal) .

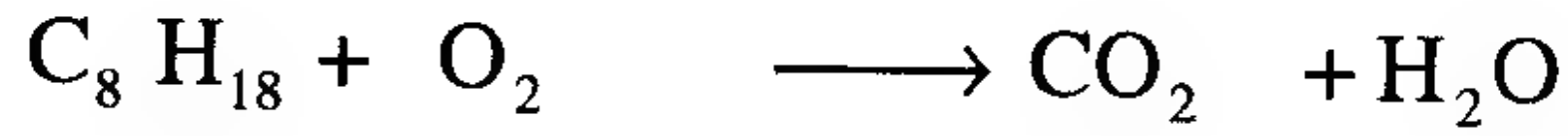
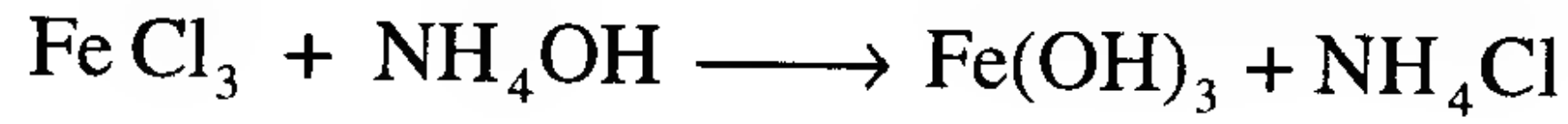
10- لديك الصيغ التالية KBr - KBrO_3 - HNO_3 - Ba(OH)_2 :

(a) ما صيغة بروميد البوتاسيوم ؟ (b) ما صيغة حمض النتريك ؟

(c) ما صيغة هيدروكسيد الباريوم؟ (d) أي مادة هي القاعدة ؟

ج: a) KBr ; b) HNO_3 ; c) Ba(OH)_2 ; d) Ba(OH)_2

11- زن المعادلات التالية:



الباب الثاني

المعادلة الكيميائية و الحساب الكيميائي Chemical Equations & Stoichiometry

1- المعادلة الكيميائية: هي صورة توضح المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي والمواد الناتجة من هذا التفاعل والتغير الذي يصاحب هذا التفاعل من حيث عدد المولات ويفصل بينهما سهم كما هو موضح في المثال التالي وعادة ما تكتب المواد المتفاعلة من الجهة اليسرى والناتجة في الجهة اليمنى وتقرأ المعادلة من اليسار إلى اليمين.

المواد الناتجة \longrightarrow المواد المتفاعلة

Reactant(s) \longrightarrow Products

ومن أهم خواص المعادلة الكيميائية أنها تمكننا من إيجاد العلاقات الكمية بين المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل، ولإجراء الحساب الكيميائي المطلوب يشترط أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة أي تخضع لقانون حفظ الكتلة. ولكتابة معادلة كيميائية موزونة يجب أن نتبع الخطوات التالية:

تكتب المواد المتفاعلة والمواد الناتجة لفظاً ويفصل بينهما سهم. مثلاً لتفاعل الألومنيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد الألومنيوم.

أكسيد الألومنيوم \longrightarrow أكسجين + الألومنيوم

تكتب المعادلة بالرموز و الصيغ للمواد المتفاعلة والناتجة

(معادلة غير موزونة) $Al + O_2 \longrightarrow Al_2O_3$

توزن المعادلة وذلك بوضع معاملات بجوار المواد الداخلة والناتجة بحيث كما ذكرنا يكون عدد الذرات لعنصر ما متساوية عددياً في كلا الطرفين



ولكي يتم كتابة معادلة كيميائية صحيحة يجب أن يكون الطالب ملماً بأسماء ورموز الصيغ للمواد المتفاعلة والمواد الناتجة وهذا لا يتأتى إلا بمحاولة الطالب وزن عدد كبير من المعادلات مع معرفة الطالب بأحادية أو ثنائية المجموعات وهو ما سنجده في المسائل في نهاية هذا الباب .

ويمكن كتابة المعادلة الكيميائية الموزونة للتفاعلات الكيميائية المختلفة والتي يمكن تصنيفها حسب الأنواع التالية:

A. تفاعلات الاتحاد المباشر Direct Combination Reaction

وهو عبارة عن تفاعل عنصرين لتكوين مركب وكمثال على ذلك معادلة اتحاد الألومنيوم مع البروم لتكوين بروميد الألومنيوم

خطوة 1: بروميد الألومنيوم \longrightarrow بروم + الألومنيوم

خطوة 2: $\text{Al} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{AlBr}_3$ (غير موزونة)

خطوة 3: $2 \text{Al} + 3 \text{Br}_2 \longrightarrow 2 \text{AlBr}_3$ (موزونة)

B. تفاعلات الإحلال Single Displacement Reaction

وهو عبارة عن تفاعل عنصر مع مركب لتكوين عنصر ومركب جديدين، كمثال على ذلك تفاعل المغنيسيوم مع كلوريد الحديد لإنتاج كلوريد المغنيسيوم والحديد.

خطوة 1: حديد + كلوريد المغنيسيوم \longrightarrow كلوريد الحديد + مغنيسيوم

خطوة 2: $\text{Mg} + \text{FeCl}_2 \longrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{Fe}$ (غير موزونة)

خطوة 3: $3 \text{Mg} + 2 \text{FeCl}_3 \longrightarrow 3 \text{MgCl}_2 + 2 \text{Fe}$ (موزونة)

C. تفاعلات التبادل المزدوج (الترسيب) Double Displacement Reaction

في هذا النوع من التفاعلات يتفاعل مركبان مع بعضهما لإنتاج مركبين جديدين بواسطة تبادل العناصر مع بعضها البعض أو مجموعة أيونية، كمثال على هذا النوع من التفاعل تفاعل نترات الفضة مع كلوريد الكالسيوم لإنتاج كلوريد الفضة ونترات الكالسيوم.

خطوة 1: نترات الكالسيوم + كلوريد الفضة \longrightarrow كلوريد الكالسيوم + نترات الفضة

خطوة 2: $2\text{AgNO}_3 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow 2\text{AgCl} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (غير موزونة)

خطوة 3: $2\text{AgNO}_3 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow 2\text{AgCl} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (موزونة)

نلاحظ من خلال المعادلات التي تمت كتابتها بأنه توضع معاملات فقط بجوار الرموز والصيغ الكيميائية للعناصر والمركبات حسب الأحوال ولا يمكن تغيير أي رقم مكتوب أسفل الرموز لأن ذلك يغير من طبيعة المواد.

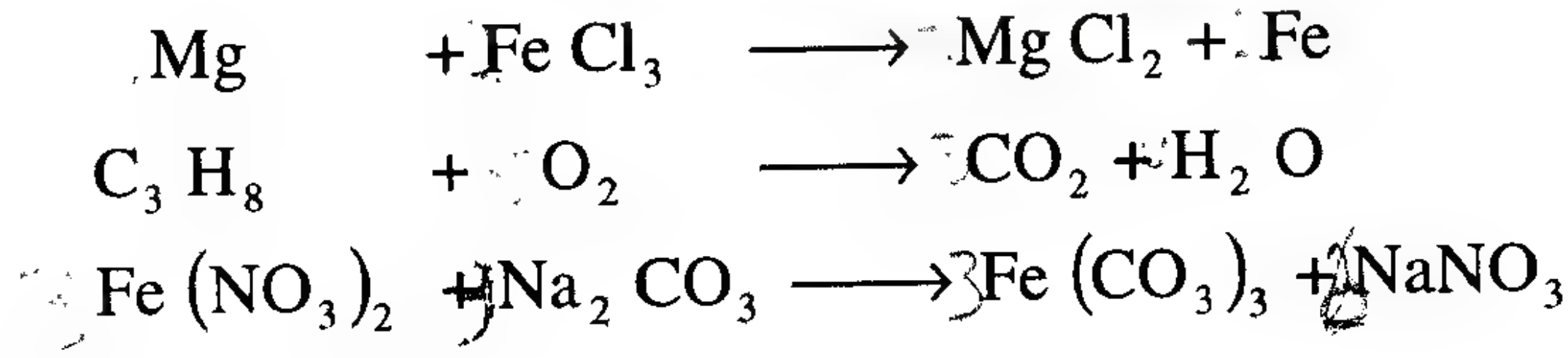
2- وزن المعادلة الكيميائية:

عند موازنة المعادلة الكيميائية غير في أمثال الجزيئات دون أن تُغيّر في نسب الذرات المكونة للصيغة الكيميائية في الجزيء الواحد، بحيث يكون عدد الذرات في الجزء الأيسر مساوياً لعدد الذرات في الجزء الأيمن، وهذا يحقق العلاقة :

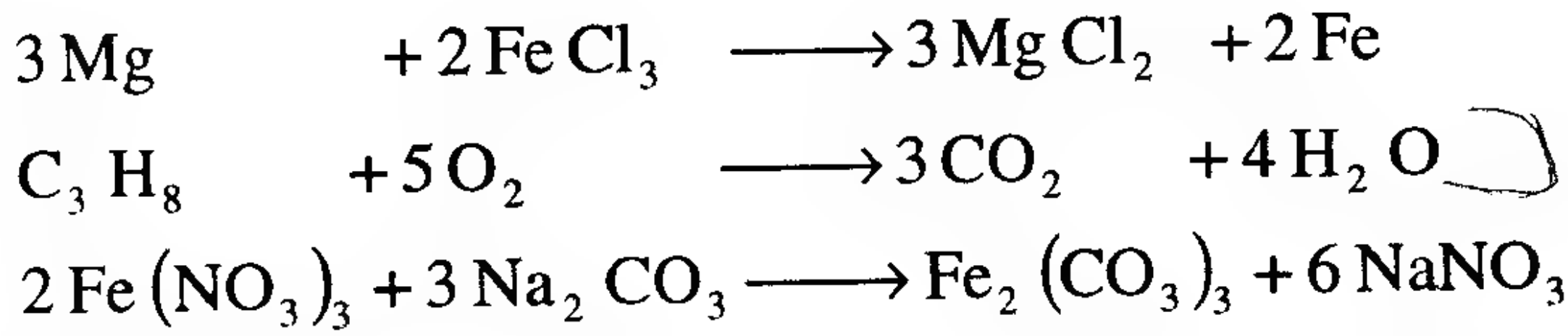
كتلة المواد الداخلة في التفاعل = كتلة المواد الناتجة عنه

وكقاعدة عامة وازن كل الذرات وأترك الأكسجين للأخير فهو يضبط عملية الموازنة، أي عند وزن معادلات احتراق الهيدروكربونات مع الأكسجين نزن الكربون (C) أولاً ثم الهيدروجين (H) وترك الأكسجين للآخر لكي تتم وزن المعادلة نهائياً.

مثال: لديك المعادلات التالية التي تصف التفاعل الجاري بين المواد المتفاعلة (على يسار السهم) والمواد الناتجة (على يمين السهم) .



لاحظ: أنه عند كتابة معادلة التفاعل فإننا نضع صيغ ورموز الذرات أو الجزيئات الداخلة في التفاعل والنتيجة عنه، ثم ننقل بعد ذلك إلى موازنة المعادلة الكيميائية بحيث يكون عدد الذرات متساوياً في الطرفين، ثم نبحث عن الأعداد أو الأمثال التي يتوجب وضعها بجانب الصيغة دون أن نمس أمثال الصيغة الكيميائية ذاتها .



3 - قانون بقاء المادة (Law of conservation of mass)

ويعني أن: كتلة المادة الداخلة في التفاعل تساوي كتلة المادة الناتجة عنه، تخيل أن المواد الداخلة تمثل إحدى كفتي الميزان وأن المواد الناتجة تمثل الكفة الثانية وفي المعادلة الموزونة فإن الكفتين متعادلتان بالكتلة . لاحظ أيضاً أن عدد مولات المواد الداخلة قد يساوي أو لا يساوي عدد المولات الناتجة عن التفاعل أي أن:

$$\text{moles in (} = \text{ or } \neq \text{) moles out}$$

وأيضاً إذا كان ناتج التفاعل مادة واحدة فتكون كتلته تساوي مجموع كتل المواد المتفاعلة .

4- قانون النسب الثابتة (Law of Definite proportions)

ويعني أنه في أي مركب كيميائي نقي يجب أن يتكون من نفس عناصره (وبنسبة محددة مهما كان مصدره أو طريقة تحضيره) و بنسبة ثابتة ومحددة، وتكون هذه النسبة بسيطة.

مثال: الماء وفوق أكسيد الهيدروجين يتكون كل منهما من نفس العناصر (O&H) ولكن بنسبة محددة لكل منها فهي بالنسبة للماء (H₂O) (1:8) بينما (H₂O₂) (1:16).

5- قانون النسب المتضاعفة (Law of multiple proportion)

إذا اتحد عنصران وكونا أكثر من مركب فإن الأوزان المختلفة من أحدهما والتي تتحد مع وزن ثابت من الآخر، لابد وأن تكون نسباً بسيطة أو مساوية لرقم صحيح 1:2 أو 1:2:3:4:5.

مثال (1): يتحد الكربون مع الأكسجين وفقاً لكمية الأكسجين المتاحة ويكون الاحتراق تاماً أو جزئياً فيؤدي ذلك إلى تشكل CO₂ أو CO، ومثله (FeS , FeS₂)

FeS ₂	FeS	CO ₂	CO	
1:2	1 : 1	2 : 1	1 : 1	نسبة ذرية
56:64	56 : 32	12 : 32	12 : 16	أوزان ذرية
1:1.148	1 : 0.572	1:2.67	1 : 1.33	نسبة وزنية
2.007 = $\frac{1.148}{0.572}$	نسبة الكبريت في المركبين	2.008 = $\frac{2.67}{1.33}$	نسبة الأكسجين في المركبين	

وفقاً لمنطوق القانون نجد أن نسبة كتلة الأكسجين المختلفة التي تتحد بكتلة ثابتة

من الكربون في المركبين هي: $\frac{16}{32} = \frac{1}{2}$ أو 1:2

ونلاحظ كذلك نسبة الكبريت المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من الحديد في

$$\frac{32}{64} \text{ أو } 2:1$$

مثال (2): يتحد النيتروجين مع الأكسجين مكونا خمسة مركبات مختلفة وفقا لكمية كل من الأكسجين والنيتروجين وشروط التفاعل.

النسبة	كتلة O	كتلة N	اسم المركب	الصيغة الجزيئية
1	16	28	أكسيد النيتروز	N_2O
2	32	28	أكسيد النيتريك	NO
3	48	28	ثالث أكسيد النيتروجين	N_2O_3
4	64	28	ثاني أكسيد النيتروجين	NO_2
5	80	28	خامس أكسيد النيتروجين	N_2O_5

وبتوحيد كمية أحد العنصرين ولتكن النيتروجين 28 جم فإننا نجد إن الكميات المختلفة من الأكسجين والتي تتحد مع كمية ثابتة من النيتروجين (28 جم) تكون نسبة عددية بسيطة هي 1:2:3:4:5

6- الوزن الذري (Atomic weight) : إن كتل الذرات صغيرة جداً ولقد ذكر القرآن الكريم "فمن يعمل مثقال ذرة خيراً يره ومن يعمل مثقال ذرة شراً يره" فنجد ان كتلة ذرة الهيدروجين الحقيقي هو 1.67×10^{-24} جرام وهذه الكتلة صغيرة جداً لا نستطيع وزنها ولا نستطيع حتى أن نزن مليون ذرة منها مجتمعة حيث إن كتلة مليون ذرة من الهيدروجين $1.67 \times 10^{-18} \text{ gm} \times 10^6 = 1.6 \times 10^{-24} \text{ gm}$ ، ولذلك استعوض بهذه الكتلة الحقيقية لذرة الهيدروجين حيث إنها أخف العناصر جميعاً بكتلة نسبية هي 1.0 amu "وحدة وزنية ذرية" وتعتبر كتلة ذرة الهيدروجين هذه كوحدة أو معيار لقياس بقية الذرات وتصبح كتل الذرات الأخرى هي مضاعفات لهذه الكتلة النسبية لذرة الهيدروجين فالكربون (C) هو 12 مرة أثقل من ذرة الهيدروجين والأكسجين (O) 16 مرة أثقل من الهيدروجين والكبريت (S) 32 مرة أثقل تقريباً من ذرة الهيدروجين وهكذا بقية العناصر. لذلك نجد أن الكتل النسبية

لذرات الكربون (C) والأكسجين (O) والكبريت (S) هي على التوالي 12 amu، 16 amu، 32 amu. أما الكسور المصاحبة لكتل هذه الذرات مثلاً (C) 12.011 amu، (O) 15.999 amu، (S) 32.06 amu فهي نتيجة لوجود نظائر لهذه العناصر وستعالج في الباب الثالث من هذا الكتاب، وعليه فالأوزان الذرية التي نتعامل معها والمدونة بالجدول الدوري هي أوزان نسبية نسبة إلى كتلة ذرة الهيدروجين (التي اتخذت كوحدة أو معيار لقياس كتل الذرات الأخرى) وليست كتل حقيقية، ولمعرفة كتلة الذرة الحقيقية بالجرام نضرب كتلتها الذرية $\times \text{amu} \times 1.67 \times 10^{-24}$ جرام أو بقسمة كتلة المول من العنصر بالجرام على عدد أفوجادرو (6.023×10^{23})

7- المركب الكيميائي (Chemicals compound): إن المركب الكيميائي يتكون من ارتباط عدد من الذرات (محققاً قانون النسب الثابتة والنسب المتضاعفة) بروابط تساهمية، مثال: مركب الماء H_2O والبنزين (C_6H_6) أو بروابط أيونية (في حالة الارتباط الأيوني) في المركبات ذات الطبيعة الأيونية مثال NaCl ، PbCl_2 ويكون للمركب خواص فيزيائية وكيميائية ثابتة ومحددة كما يكون له وزن جزيئي محدد. ونشير إلى وجود مجموعات أيونية متعددة الذرات مثل NO_3^- ، HCO_3^- ، SO_4^{2-} وكلها تملك صفات المركب الكيميائي الأيوني وهي غالباً ما تشارك في التفاعلات كمجموعة متكاملة وليس كذرات منفردة.

8- كتلة الصيغة (Formula weight): وهو يساوي مجموع أوزان الذرات المشاركة في تكوين الصيغة الكيميائية للمركب، ويستخدم هذا التعبير بنفس معنى (الوزن الجزيئي Molecular weight) إلا أنه أكثر شمولاً لأنه ليست كل المركبات جزيئية مثل المواد الأيونية وأيضاً هناك بعض المركبات التي تحتوي على عدد معين من ماء التبلر مثل $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ فهنا نستعمل كتلة الصيغة

$$\text{One mole of CuSO}_4 = 160 \text{ amu}$$

وهي

$$90 \text{ gm} = 18 \times 5 = \text{كتلة 5 جزيئات ماء}$$

$$\therefore \text{كتلة الصيغة} = 250 \text{ amu}.$$

مثال 1: احسب كتلة الصيغة (الوزن الجزيئي) للأسبرين $C_9H_8O_4$:

$$\begin{aligned}C_9H_8O_4 &= 9C + 8H + 4O \\&= (9 \times 12.0) + (8 \times 1.0) + (4 \times 16.0) \\&= 108 + 8 + 64.0 = 180 \text{ gm/mol}\end{aligned}$$

مثال 2: احسب كتلة الصيغة لمركب خلات (أسيتات) الكالسيوم
 $Ca(C_2H_3O_2)_2$:

$$\begin{aligned}Ca(C_2H_3O_2)_2 &= 1Ca + 4C + 6H + 4O \\&= (1 \times 40.1) + (4 \times 12.0) + (6 \times 1.0) + (4 \times 16.0) \\&= 158.1 \text{ gm/mol}\end{aligned}$$

9- المول (Mole): ويسمى بالعربية الجزيء الجرامي وهو وحدة المادة الكيميائية سواء كانت عنصراً أو مركباً أما اسم المول فقد شاع استخدامه بين المتعاملين بالحسابات الكيميائية وهو بالتعريف الوحدة التي يمكن أن تكون عليها أي مادة (عنصر أو مركباً أو أيون) غازية أم سائلة أم صلبة وهي إذن: كمية من أي عنصر أو مركب تحوي عدد أفوجادرو من ذرات العنصر أو جزيئات المركب أو أيوناته ويرمز له mol، إذن:

$$\begin{aligned}1 \text{ mol} &= 6.023 \times 10^{23} \text{ molecule (جزيء حقيقي)} \\&= 6.023 \times 10^{23} \text{ atom (ذرة حقيقية)}\end{aligned}$$

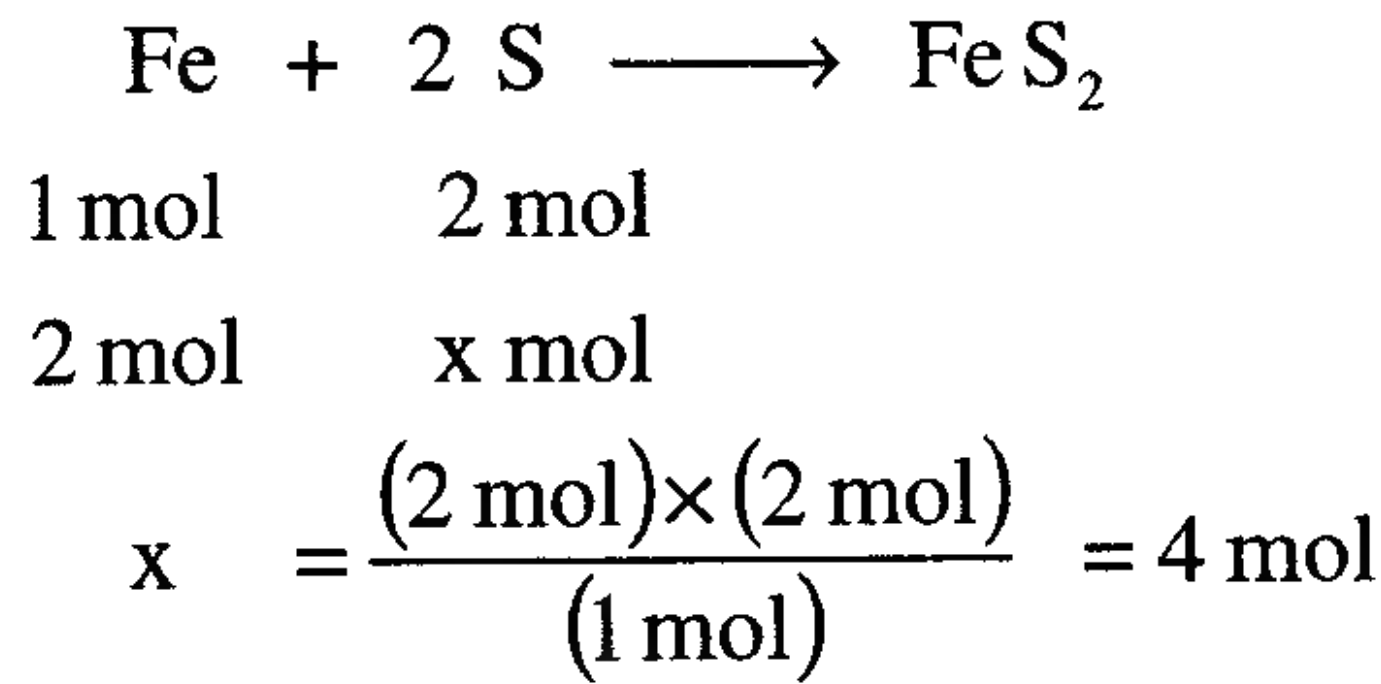
إن 1 مول من الكربون يحوي عدد أفوجادرو من الذرات الحقيقية، وإن 1 مول من الكلور يحوي نفس العدد من الذرات ولا يعني هذا أن يكون وزن 1 مول من الكلور مساوياً لوزن 1 مول من الكربون . إن المول وحدة كبيرة نسبياً للمادة الكيميائية وقابلة للتداول، فإذا سألتني إعطاءك 1 مول من الماء فيتوجب علي أن أقدم لك (18 gm) من الماء، ولو سألتني إعطاءك 1 مول من النحاس فسوف أقدم لك (63 gm) منه، ولو سألتني إعطاءك 1 مول من السكر (سكر الطعام $C_{12}H_{22}O_{11}$) فإنني أقدم لك (342 gm) منه، هذا ونحسب عدد مولات أي مادة n

بمعرفة كتلتها (W) ووزن المول الواحد منها (M) أي (وزن الصيغة) وهكذا نجد إذن:

$$(1) \quad n = \frac{W}{M} = \frac{\text{كتلة المادة}}{\text{كتلة 1 مول}} \quad (\text{عدد المولات})$$

مثال: كم مولا من الكبريت تلزم للاتحاد مع (2 مول) من الحديد لتشكيل بيريت الحديد Fe S_2 ؟

الحل :



وإذا أردنا حساب هذه الكمية بالجرام نجد:

$$(4 \text{ mol}) \left(\frac{32 \text{ gm}}{\text{mol}} \right) = 128 \text{ gm} \quad \text{وزن الكبريت اللازم للاتحاد مع 2 مول}$$

من الحديد أي مع ($56 \times 2 = 112$ جرام)

بقي أن نذكر أن: كتلة 1 مول من الماء الصلب (الجليد) = كتلة 1 مول من الماء السائل = كتلة 1 مول من الماء الغازي (بخار)، وأن كلا منهما يحوي العدد نفسه من الجزيئات الحقيقية . إن 1.0 مول من أي غاز يحوي عدد أفوجادرو من الجزيئات الحقيقية (molecule) ويشغل هذا المول عند الشروط القياسية* حجما ثابتا مقداره $22.414 \text{ L} = 22414 \text{ cm}^3$.

* الشروط القياسية هي : الضغط = 1 atm ودرجة الحرارة = 0°C . ويرمز لها STP وهي الأحرف الأولى من (Standard Temperature and Pressure)

10- التركيب المئوي (Percentage Composition)

النسبة المئوية لعنصر ما في مركب هي عدد جرامات العنصر الموجود في 100 جم من المركب . إنها من أهم التجارب العملية في البحث الكيميائي بغرض تحديد صيغة المادة كيميائياً، ويتم ذلك بإحدى الخطوات التالية:
طريقة تحديد أبسط صيغة:

1- تحديد هوية العناصر الداخلة في تركيب جزئي المادة الكيميائية (بالتحليل الكيفي) .

2- إيجاد كتلة العنصر ومن ثم نسبته المئوية (بالتحليل الكمي) .

3- تحويل وزن العنصر إلى عدد مولات أو تحويل نسبته المئوية إلى نسبة مولية باستخدام الأوزان الذرية.

4- تعديل نسبة الذرات المحسوبة إلى عدد ذرات نسبي بحيث تمثل أعداداً صحيحة، لتحصل على أبسط صيغة (الصيغة الأولية) وهي تمثل أبسط نسبة لعدد ذرات المركب إلى بعضها .

5- تقسيم الأعداد إلى أصغر عدد للحصول على نسبة ارتباط للذرات مع التنويه إلى ضرورة قسمة هذه الأعداد بأصغر عدد ممكن حتى نحصل على أعداد صحيحة .

6- استخدام هذه الأرقام الصحيحة كدليل لكتابة الصيغة الأولية .

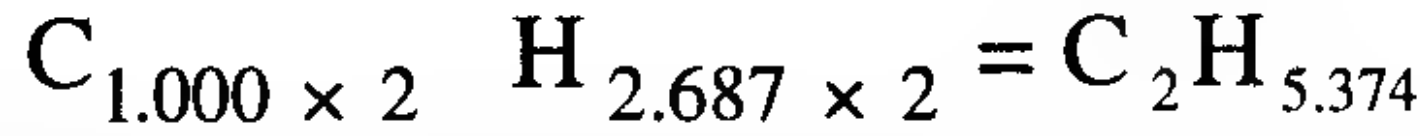
مثال: عينة من مركب كيميائي موجود في غاز البترول المسال كتلتها (2.4477 gm)، حلت عنصرياً فوجد أنها تحوي (2.000 gm) من الكربون و (0.4477 gm) من الهيدروجين، ماهي أبسط صيغة لهذا المركب ؟
حساب عدد مولات كل عنصر:

$$2.000 \text{ gm C} \times \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12.01 \text{ gm C}} \right) = 0.1665 \text{ mol C}$$

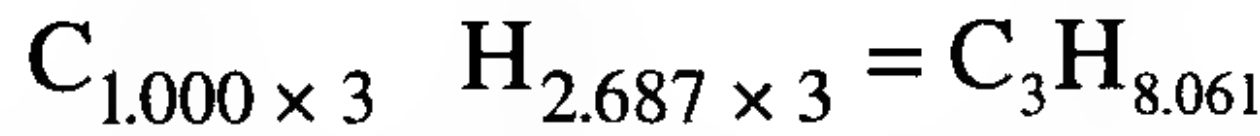
$$0.4477 \text{ gm H} \times \left(\frac{1 \text{ mol H}}{1 \text{ gm H}} \right) = 0.4441 \text{ mol H}$$

- كتابة رمز العنصر وتحتة عدد مولاته: $C_{0.1666} H_{0.4477}$
- إيجاد نسبة الذرات إلى بعضها بالتقسيم على أصغر عدد (أي على 0.1665)
- نجد: $C_{1.000} H_{2.687}$

- إن العدد 2.687 غير صحيح ولذلك نحاول ضرب نسبة الذرتين إلى بعضهما بالعدد نفسه وليكن مثلاً الرقم 2.0 نجد:



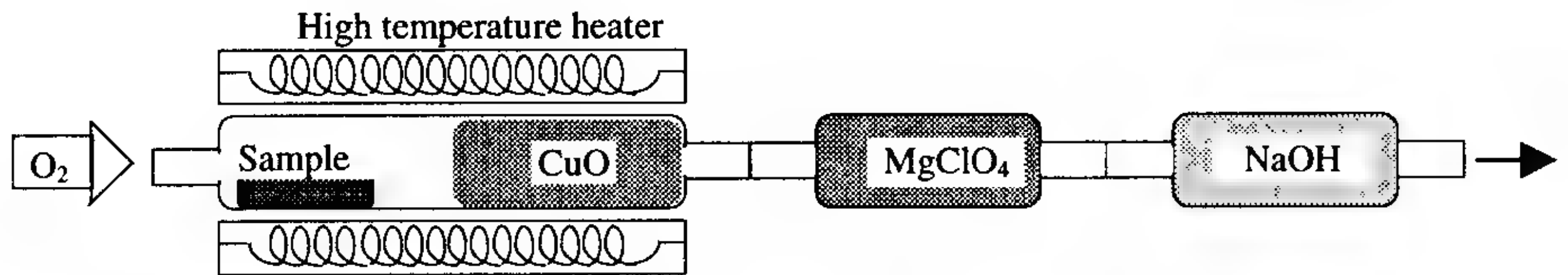
- بما أن ذرات H بقيت نسبتها 5.374 وهو عدد غير صحيح لذلك نحاول ثانية بالضرب بالعدد 3 بدلاً من (2) نجد:



- يمكننا بسهولة تدوير العدد الموجود على ذرة الهيدروجين لنحصل أخيراً على أبسط صيغة وهي C_3H_8 وهو مركب معروف اسمه غاز البروبان ويستخدم كوقود .

11- حساب أبسط صيغة من تحليل نواتج الاحتراق:

- يتم حرق كمية من العينة المراد تحديد صيغتها الجزيئية (أو أبسط صيغة لها) في جهاز مشابه للشكل (2-1).



Combustion "train" for the analysis of carbon and hydrogen in organic compounds.

- الشكل (2-1): طريقة حرق العينة لتحليل الكربون والهيدروجين في المركبات العضوية .

حيث تحترق العينة كلياً وتتحول إلى CO_2 وبخار ماء وهكذا تتحول كل ذرات الكربون في العينة إلى CO_2 وكل ذرات الهيدروجين إلى H_2O ، حيث يتم امتصاصهما ومن ثم وزنهما . إن كل 0.1 مول من الكربون ستتحول بالتأكيد إلى 0.1 مول من CO_2 . تتبع تقريباً نفس المراحل المذكورة في الفقرة (10).

مثال: عينة من مادة سائلة تبين أنها تحوي الكربون والهيدروجين والأكسجين كتلتها (0.5438 gm) أحرقت بالأكسجين النقي حتى آخرها فنتج: 1.039 gm من CO_2 و 0.6369 gm من الماء ماهي أبسط صيغة تجريبية للمركب .
الحل:

نقوم أولاً بتحويل الوزن بالجرام إلى عدد مولات بمعرفة وزن H_2O , CO_2 كما يلي:

$$1,039 \text{ gm CO}_2 \times \left(\frac{1 \text{ mol CO}_2}{44 \text{ gm CO}_2} \right) \times \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol CO}_2} \right) = 0.02361 \text{ mol C}$$

$$0,6369 \text{ gm H}_2\text{O} \times \left(\frac{1 \text{ mol H}_2\text{O}}{18 \text{ gm H}_2\text{O}} \right) \times \left(\frac{2 \text{ mol H}}{1 \text{ mol H}_2\text{O}} \right) = 0.07077 \text{ mol H}$$

نوجد الآن عدد جرامات الكربون والهيدروجين:

$$0.02361 \text{ mol C} \times \left(\frac{12 \text{ gm C}}{1 \text{ mol C}} \right) = 0.28336 \text{ gm C}$$

$$0.07077 \text{ mol H} \times \left(\frac{1 \text{ gm H}}{1 \text{ mol H}} \right) = 0.07077 \text{ gm H}$$

$$\text{المجموع (C + H)} = 0.35413 \text{ gm}$$

إن كتلة الأكسجين بحسب الفرق:

$$\text{كتلة العينة} = 0.54380 \text{ gm}$$

$$\text{مجموع كتلتي (C + H)} = 0.35413 \text{ gm}$$

$$\text{كتلة الأكسجين في العينة} = 0.18967 \text{ gm}$$

نحسب الآن عدد مولات الأكسجين:

$$0.18967 \text{ gm O} \times \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ gm O}} \right) = 0.01185 \text{ mol O}$$

الصيغة هي : $\text{C}_{0.02361} \text{H}_{0.07077} \text{O}_{0.01185}$

نقسم على أصغر عدد نجد : $\text{C}_{1.992} \text{H}_{5.972} \text{O}_{1.000}$

إن النتيجة مقبولة ويمكن تدويرها إلى أعداد صحيحة، فالمركب هو:

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ وهي مادة الكحول الأيثلي .

12- حساب الصيغة الجزيئية (Molecular formulas)

الصيغة الجزيئية تعبر عن الصيغة الحقيقية أو الفعلية للمركب أي العدد الحقيقي وليس النسبي لعدد ذرات المركب في الجزيئي وتساوي مضاعفات أبسط صيغه للمركب ولذلك يتوجب البحث عن عدد مرات التضاعف (n) والذي يتم حسابه من معرفة الوزن الجزيئي للمركب (يحدد هذا الوزن بطرق عديدة معروفة وناجحة) .

$$n = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{وزن أبسط صيغة}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

مثال: يعد الستايرين مادة أولية لصنع بوليمير البولي ستايرين وأبسط صيغة له هي CH . حدد وزنه الجزيئي فوجد أنه (104 gm) . ماهي صيغته الجزيئية ؟

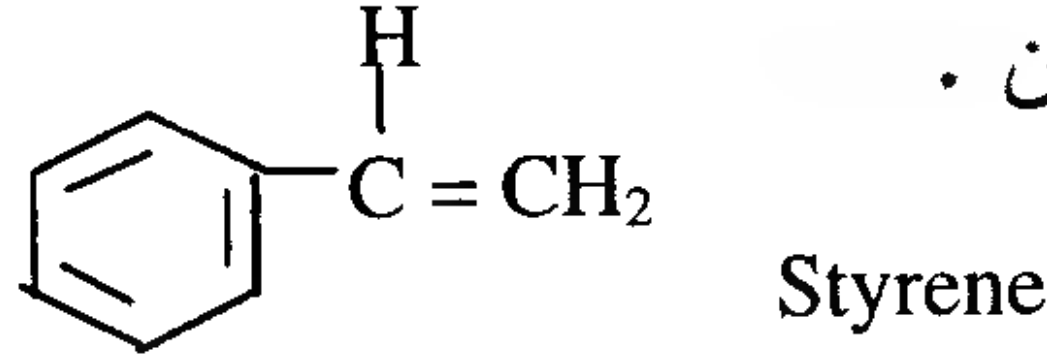
الحل

- نحسب أولاً وزن أبسط صيغة: $12 \times 1 + 1 \times 1 = 13 \text{ gm}$

- بما أن هذه النتيجة بعيدة عن الوزن الجزيئي (104) لذلك نحسب عدد مرات التضاعف:

$$\cdot n = \frac{104 \text{ gm}}{13 \text{ gm}} = 8.00$$

∴ الصيغة الحقيقية أو الجزيئية للمركب هي $(C H)_n$ أو $(CH)_8$ ويمكن أن تكتب هكذا C_8H_8 والتي يمكن تصوره كمركب أروماتي لقلة عدد ذرات الهيدروجين نسبة إلى الكربون .



13- الناتج النظري والفعلي للتفاعل الكيميائي: (Theoretical and Actual yeild)



نستطيع القول من وصف هذه المعادلة الموزونة أن: 1 مول من الكربون يحترق مع 1 مول من الأكسجين، ليعطي 1 مول من ثاني أكسيد الكربون .
أو نعبر عن ذلك بالكتلة فنقول إن: 12 جم من الكربون تحترق مع $(16 \times 2 \text{ gm})$ من الأكسجين ويتكون 44 جرام من ثاني أكسيد الكربون .

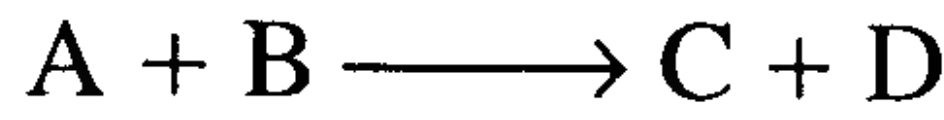
تمثل المعادلة السابقة نوعية وكمية المواد المتفاعلة والنتيجة من الناحية النظرية، ووفقا لقانون بقاء المادة فإن الناتج النظري يجب أن لا يتعدى 44 جم بالضبط وعلى هذا ومن الناحية النظرية فإن تفاعل 12 جم من الكربون مع 32 جم من الأكسجين سينتج عنه 44 جم من CO_2 وتكون الإنتاجية 100% . ولكن واقع الحال يختلف، فالكربون مثلا يمكن أن يحتوي على شوائب من الكبريت والأكسجين يمكن أن يحتوي بعضا من النيتروجين وربما شوائب أخرى وهذه الشوائب لن تنتج ثاني أكسيد الكربون ومن ثم فإن CO_2 الناتج غالبا ما يكون أقل من 44 جم وخاصة إذا أخذنا بعين الاعتبار إمكانية تسرب بعضا منه لكونه غاز، وعليه فالناتج الفعلي (الحقيقي) سيكون أقل من 44 جم، فلو كان مثلا 40 جم فنحسب النسبة المئوية للإنتاجية (y) كما يلي:

$$y = \left(\frac{\text{الناتج الفعلي}}{\text{الناتج النظري}} \right) \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$y = \frac{40}{44} \times 100 = 90.91 \%$$

14- المادة المحددة والمادة الزائدة (Limiting and excess reagent)

ننبه أولا إلى أن مثل هذه الحسابات لا تكون صحيحة إلا إذا كانت معادلة التفاعل موزونة بشكل صحيح لذلك من الضروري جدا قبل الشروع بالحساب تدقيق موازنة المعادلة: عند تفاعل مادة ما (A) مثلا مع أخرى (B) فإن التفاعل يمكن أن ينجز وفق الاحتمالات الثلاثة التالية للتفاعل على صورة



1- أن نخلط في وعاء التفاعل كمية من A تكفي تماما أو بالضبط للتفاعل مع كمية أخرى B وبحيث أنه عند نهاية التفاعل فإنه لا يوجد سوى نواتج التفاعل C و D فقط، أي تتفاعل كل المادة A مع كل المادة B .

2- أن ينجز التفاعل بخلط كمية ما من A وكمية زائدة من B، وفي هذه الحالة يتفاعل كل A مع ما يلزمه من B ويبقى بنهاية التفاعل ما زاد من B عن حاجة A بالإضافة إلى نواتج التفاعل C و D . وهنا تسمى المادة B بالمادة الزائدة، أما A فتسمى بالمادة المحددة لأنه بانتهائها يتوقف التفاعل فكمية A إذن هي التي تحدد التفاعل في هذه الحالة .

3- أن ينجز التفاعل بخلط كمية ما من B مع كمية زائدة من A وفي هذه الحالة تتفاعل كل المادة B مع الكمية اللازمة لها من A ويتبقى بنهاية التفاعل ما زاد من A عن حاجة B بالإضافة إلى نواتج التفاعل C و D . وتسمى في هذه الحالة B بالمادة المحددة و A بالمادة الزائدة .

يمكن تحديد المادة الزائدة والمحددة في أي تفاعل بطريقتين هما:

أ - طريقة مقارنة عدد المولات: وفيها نحسب عدد مولات المادة A اللازمة للتفاعل مع B من معادلة التفاعل ثم نقارن هذه القيم مع عدد المولات التي خلطت للتفاعل فعلا ومنه نستنتج أي المادتين هي بزيادة فتكون الأخرى هي المحددة .

ب - طريقة مقارنة الكتلة الجرامية: نحسب كتلة المادة A بالجرام اللازمة للتفاعل نظرياً مع كتلة المادة B من معادلة التفاعل ثم نقارن هذه القيم مع الأوزان الداخلة (المخلوطة) في التفاعل فعلاً .

مثال: أحرقنا 12 جم كربون مع 50 جم أكسجين، بيّن أيهما المادة المحددة والزائدة ؟ وما مقدار الزيادة ؟.

الحل: وفق الطريقة آ:



عدد مولات التفاعل وفقاً لمعادلة التفاعل الموزونة $1 \text{ mol} + 1 \text{ mol} \longrightarrow 1 \text{ mol}$

عدد المولات للمواد المخلوطة 2) $\frac{12}{12} = 1.0 \text{ mol}$ $\frac{50}{32} = 1.56 \text{ mol}$

3) عدد المولات المتفاعلة $\frac{1 \text{ mol}}{1.0 \text{ mol}}$
(إن 1 مول من C يلزمه 1 مول من O_2)

4) $+ 0.56$ لاشيء بطرح (3) من (2) نجد

∴ واضح أن الكربون يستهلك بالكامل وأن الأكسجين هو الزائد .

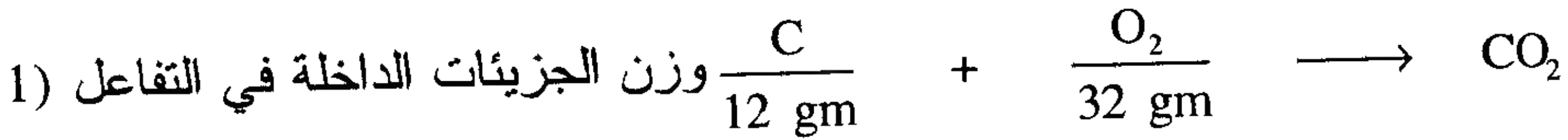
مقدار الزيادة = 0.56 mol

$$= 0.56 \times 32 = 18.00 \text{ gm}$$

فنقول إن الكربون هو المادة المحددة وأن الأكسجين هو المادة الزائدة .

ومقدراها 0.56 مول أو 18.00 جرام .

الحل: وفق الطريقة ب:



نظرياً وفق المعادلة الموزونة

2) غير ممكن $\longrightarrow 50 \text{ gm}$ $X_1(18.75)$ من وزن الأكسجين نحسب وزن

الكربون اللازم للتفاعل معه

3) ممكن $\longrightarrow X_2(32)$ 12 من وزن الكربون يمكن أن نحسب

وزن الأكسجين اللازم للتفاعل معه

$$X_1 = \frac{12 \times 50}{32} = 18,75 \text{ gm} \text{ أكسجين مع } 50 \text{ gm}$$

نلاحظ هنا أنه يلزم 18.75gm من الكربون للتفاعل مع 50gm أكسجين ولكننا خلطنا في التفاعل 12gm كربون فقط، إذن سوف يتوقف التفاعل بانتهاه كمية الكربون المساوية 12gm ويبقى الأكسجين زائدا عن حاجة التفاعل ونحسب هذه الكمية من X_2 بافتراض تفاعل كل كمية الكربون (12gm) .

وزن الأكسجين اللازم للتفاعل مع 12gm كربون

$$\text{gm } X_2 = \frac{12 \times 32}{12} = 32$$

وهكذا نرى أن الأكسجين هو الزائد ومقدار الزيادة

$$\text{مقدار الزيادة} = 50.0 - 32.0 = 18.00 \text{ gm}$$

مسائل محلولة في المعادلة الكيميائية و الحساب الكيميائي

1- أوزن المعادلات التالية (معادلات الاتحاد)

- (i) $C + O_2 \longrightarrow CO$
- (ii) $S + O_2 \longrightarrow SO_3$
- (iii) $Fe + O_2 \longrightarrow Fe_2O_3$
- (iv) $Au + Cl_2 \longrightarrow AuCl_3$

الحل:

- (i) $C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$
- (ii) $2 S + 3 O_2 \longrightarrow 2SO_3$
- (iii) $4 Fe + 3 O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3$
- (iv) $2 Au + 3 Cl_2 \longrightarrow 2AuCl_3$

2- أوزن المعادلات التالية (تفاعل الإحلال)

- (i) $Cr + HCl \longrightarrow CrCl_3 + H_2$
- (ii) $Al + HgCl_2 \longrightarrow AlCl_3 + Hg$
- (iii) $Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Fe$
- (iv) $Zn + AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + Ag$
- (v) $Ga + H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + H_2$

الحل:

- (i) $2 Cr + 6 HCl \longrightarrow 2 CrCl_3 + 3 H_2$
- (ii) $2 Al + 3 HgCl_2 \longrightarrow 2 AlCl_3 + 3 Hg$
- (iii) $2 Al + Fe_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 2 Fe$
- (iv) $Zn + 2 AgNO_3 \longrightarrow Zn(NO_3)_2 + 2 Ag$
- (v) $2 Ga + 3 H_2SO_4 \longrightarrow Ga_2(SO_4)_3 + 3 H_2$

3- أوزن المعادلات التالية (تفاعلات التبادل المزدوج)

- (i) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{NaNO}_3$
(ii) $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{CaCl}_2 \longrightarrow \text{NaCl} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
(iii) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3$
(iv) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{Al}(\text{OH})_3$
(v) $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + \text{NaCl}$
(vi) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
(vii) $\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$
(viii) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + \text{NaNO}_3$
(ix) $\text{CuCO}_3 + \text{HClO}_4 \longrightarrow \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(x) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

الحل:

- (i) $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{NaNO}_3$
(ii) $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + 3\text{CaCl}_2 \longrightarrow 6\text{NaCl} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
(iii) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$
(iv) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow 3\text{BaSO}_4 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$
(v) $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3 + 6\text{NaCl}$
(vi) $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \longrightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
(vii) $\text{P}_4\text{O}_{10} + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{H}_3\text{PO}_4$
(viii) $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaNO}_3$
(ix) $\text{CuCO}_3 + 2\text{HClO}_4 \longrightarrow \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
(x) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

4- تنتج الأمونيا (NH_3) (وتسمى أيضاً غاز النشادر) من اتحاد عنصري الهيدروجين والنيتروجين، هل تعتبر المعادلة التالية مقبولة لتمثيل التفاعل المذكور ؟ . وضح إجابتك .

$$3 \text{H}_2 + \text{N} \longrightarrow 2 \text{NH}_3$$

الحل:

النيتروجين يتواجد في الهواء بشكل جزيء (N_2) وهكذا يدخل في التفاعل لذلك يجب أن تكون المعادلة بالشكل:

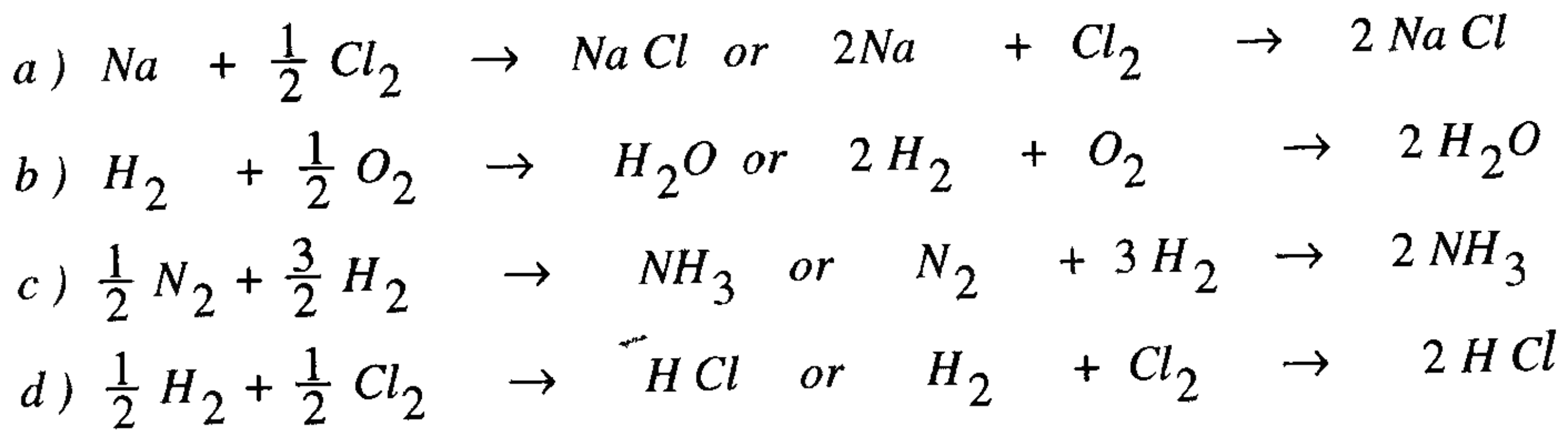
$$3 \text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2 \text{NH}_3$$

5- اكتب المعادلات الموزونة للتفاعلات التالية، آخذاً في الحسبان أن صيغة

العناصر تكتب كما يلي: Na , Cl_2 , H_2 , O_2 , N_2

- (a) تفاعل الصوديوم مع الكلور لتشكيل كلوريد الصوديوم NaCl .
- (b) تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين لتشكيل الماء H_2O .
- (c) تفاعل النيتروجين مع الهيدروجين لتشكيل 1.0 مول من الأمونيا .
- (d) تفاعل الهيدروجين مع الكلور لتشكيل كلوريد الهيدروجين HCl .

الحل:



6- (a) في تجربة ما تفاعل (2.50 gm) من القصدير (Sn) مع الكلور لتكوين (3.99 gm) من كلوريد القصدير. كم جراماً من الكلور استخدم في التفاعل ؟

(b) في تجربة أخرى وعند شروط مختلفة تفاعل (4.64 gm) من القصدير (Sn) مع الكلور فتكون (10.18 gm) من كلوريد القصدير وكان هذا المركب يختلف عن الأول فقرة (a) . كم جراماً من الكلور لزم للتفاعل ؟

(c) بين أن هذه الكتل المتفاعلة من القصدير والكلور تتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

الحل: حيث إن الناتج هو مادة واحدة فكتلته هو مجموع كتل المادتين المتفاعلتين

$$\begin{array}{rcl} \text{Sn} & & \text{Cl} \\ 2.5 & & (3.99-2.5) = 1.49 \end{array}$$

∴ الإجابة على الفقرة (a) من السؤال وهو كم جراماً من الكلور يستخدم في التفاعل والإجابة هو أن هذه الكمية من الكلور هي 1.49 gm ؟

$$\begin{array}{rcl} \text{Sn} & & \text{Cl} \\ 4.64 & & 10.18-4.64 = 5.54 \end{array} \quad (b)$$

∴ الإجابة على الفقرة (b) من السؤال أن كمية الكلور المستخدمة في التفاعل = 5.54gm من المعلومات المتوفرة لدينا في الفقرتين (a,b) نستطيع أن نحسب الصيغة الجزيئية للمركب الناتج في كلتا الحالتين من كتلة المادتين الداخلتين في تركيب هذا الناتج .

(a)

$$\begin{array}{rcl} \text{Sn} & & \text{Cl} \\ 2.5 & & 1.49 \\ \hline 118.7 & & 35.5 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 0.0211 & & 0.042 \\ \hline 0.0211 & & 0.0021 \end{array}$$

1

2

∴ صيغة المركب هي SnCl_2

$$\begin{array}{rcl} \text{Sn} & & \text{Cl} \\ 4.64 & & 5.54 \\ \hline 118.7 & & 35.5 \end{array}$$

$$\begin{array}{rcl} 0.0391 & & 0.01561 \\ \hline 0.0391 & & 0.0391 \end{array}$$

1

3.99

∴ صيغة المركب هي SnCl_4

	Sn	Cl	(c)
(a)	2.5	1.49	
(b)	4.64	5.54	

بتوحيد كتلة Sn عند 2.5 في المركبين

4.64	5.54
2.5	X

$$X = \frac{2.5 \times 5.54}{4.64} = 2.98 \text{ gm}$$

كمية الكلور المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من القصدير وقدرها 2.5gm هي 1.49 : 2.98 أي 2:1 وهو مايتفق مع قانون النسب المتضاعفة

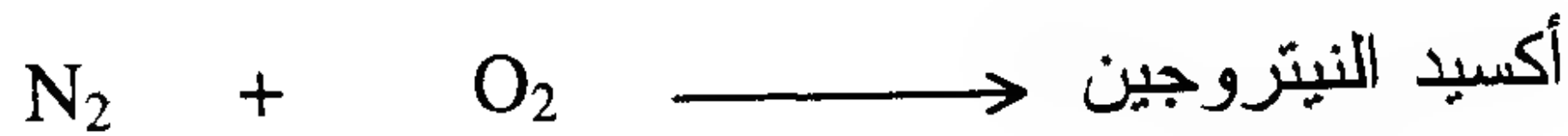
7- (a) في تجربة ما تفاعل (5.00 gm) من النيتروجين مع الأكسجين لتكوين (10.71 gm) من أكسيد النيتروجين (مادة ملوثة للهواء الجوي)، كم جراماً من الأكسجين لازم للتفاعل ؟

(b) في تجربته أخرى وتحت شروط مختلفة تفاعل (3.00 gm) من النيتروجين مع الأكسجين لتكوين (9.85 gm) من أكسيد نيتروجين آخر (مركب آخر ملوث للهواء)، فكم جراماً من الأكسجين لازم للتفاعل؟.

(c) باستخدام المعلومات في (a . b) احسب كم جراماً من الأكسجين تتحد مع (1.00 gm) من النيتروجين لتكوين المركب الأول (a) ولتكوين المركب الثاني (b) .

(d) هل تعطي نسبة كميتا الأكسجين المرتبطتين مع كمية ثابتة من النيتروجين (في a , b) أعداد بسيطة صحيحة وهل تتفق مع قانون النسب المتضاعفة ؟

الحل:



5.00 gm

10.71gm

$$10.71 - 5.00 = 5.71 \text{ gm}$$

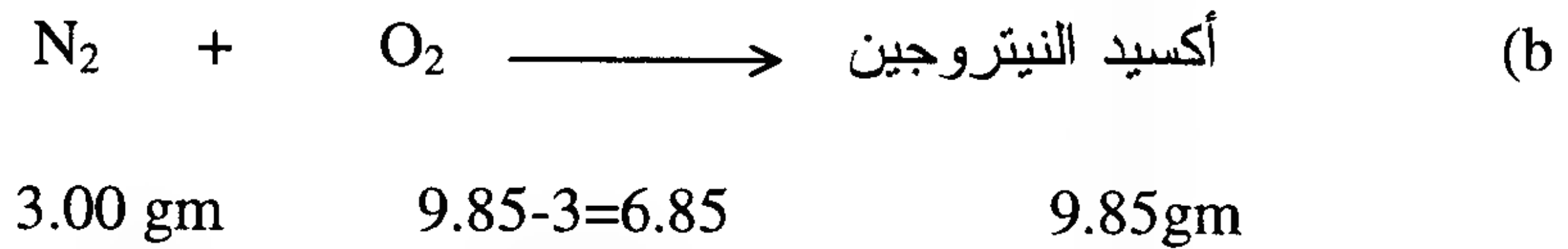
∴ كتلة الأكسجين التي تفاعلت

وهو المطلوب في الفقرة (a)

من كتلة النيتروجين والأكسجين المتفاعلة فعلاً نستطيع أن نصل إلى نوع أكسيد النيتروجين الناتج

N	O
$\frac{5.00}{14}$	$\frac{5.71}{16}$
0.357	0.357
1	1

∴ أكسيد النيتروجين الناتج هو أكسيد النيتريك (NO) .



من هذه الكتل نستطيع أن نصل إلى نوع أكسيد النيتروجين الناتج

N	O
$\frac{3.00}{14}$	$\frac{6.85}{16}$
$\frac{0.2143}{0.2143}$	$\frac{0.4281}{0.2143}$
1	1.998

أكسيد النيتروجين الناتج هو ثاني أكسيد النيتروجين NO_2

(c) من (a) و (b) نجد أن مركبي النيتروجين الناتجين هما NO_2 & NO
∴ نحسب كمية الأكسجين المختلفة التي تتحد مع كتلة ثابتة من النيتروجين (14gm) هي

32:16 أي 2 : 1

∴ هي نسبة عددية بسيطة وتتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

8 - ما وزن الصيغة (M) أو كتلة المول للمركبات التالية ؟

- (a) كربونات الصوديوم Na_2CO_3 ؛ (b) رباعي بورات الامونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$
(c) سيكلومات الكالسيوم $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NSO}_3)_2$

الحل:

- a) $M = 2 \text{ Na} + 1 \text{ C} + 3 \text{ O}$
 $= 2 \times 23 + 1 \times 12 + 3 \times 16 = 106 \text{ gm/mol}$
- b) $M = 2 \text{ N} + 8 \text{ H} + 4 \text{ B} + 7 \text{ O}$
 $= 2 \times 14 + 8 \times 1 + 4 \times 10.81 + 7 \times 16$
 $= 28 + 8 + 43.24 + 112 = 191.24 \text{ gm/mol}$
- c) $M = 1 \text{ Ca} + 12 \text{ C} + 24 \text{ H} + 2 \text{ N} + 2 \text{ S} + 6 \text{ O}$
 $= 40 + 12 \times 12 + 24 \times 1 + 2 \times 14 + 2 \times 32 + 6 \times 16$
 $= 40 + 144 + 24 + 28 + 64 + 96 = 396 \text{ gm/mol}$

9 - ما كتلة (0.10 مول) من كل مادة ذكرت في المسألة (8) ؟

الحل:

- a) $W = (0.10 \text{ mol}) \left(106 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \right) = 10.6 \text{ gm}$
- b) $W = (0.10 \text{ mol}) \left(191.24 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \right) = 19.12 \text{ gm}$
- c) $W = (0.10 \text{ mol}) (396 \text{ gm/mol}) = 39.6 \text{ gm}$

10- ثنائي فوسفات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ سماء يصنع من الفوسفات الخام والأمونيا ويستخدم كمصدر للنيتروجين والفسفور. كم جراماً يوجد في 6.26 مول من هذه المادة ؟

الحل:

$$\begin{aligned} M &= 2 \text{ N} + 9 \text{ H} + 1 \text{ P} + 4 \text{ O} \\ &= 2 \times 14 + 9 \times 1 + 1 \times 31 + 4 \times 16 \\ &= 28 + 9 + 31 + 64 = 132 \text{ gm / mol} \end{aligned}$$

$$W = (6.26 \text{ mol}) \times 132 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} = 82632 \text{ gm}$$

11 - بيربورات الصوديوم Na BO_3 تستخدم كمبيض في غسيل الثياب البيضاء اللون وتعمل عن طريق انطلاق الأكسجين الذي له قدره على التبييض . كم جراماً من بيربورات الصوديوم يوجد في 4.65 مول ؟

الحل:

$$\begin{aligned} M &= 1 \text{ Na} + 1 \text{ B} + 3 \text{ O} \\ &= 1 \times 23 + 1 \times 10.81 + 3 \times 16 = 81.81 \text{ gm/mol} \\ W &= (4.65 \text{ mol}) \times (81.81 \text{ gm/mol}) = 380.42 \text{ gm} \end{aligned}$$

12- كم مولاً يوجد في 90 جراماً من الماء ؟

الحل: عدد المولات = كتلة المادة (W) ÷ كتلة المول الواحد (M)

$$n = \frac{W}{M} = \frac{90}{18} = 5 \text{ mol}$$

13- كم مولاً يوجد في 171 جرام من السكروز (سكر الطعام) $(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$ ؟

$$\begin{aligned} M &= 342 \text{ gm/mol} \\ n &= \frac{W}{M} = \frac{171}{342} = 0.5 \text{ mol} \end{aligned}$$

14 - كبريتات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ هي أحد أنواع الأسمدة الواسعة الاستعمال . احسب عدد الجرامات التي يحتويها 35.8 مول من هذه المادة، وعدد الجزيئات وعدد ذرات كل عنصر ثم احسب النسبة المئوية لكل عنصر في هذا المركب .

الحل: نحسب الكتلة المولية (الوزن الجزيئي الجرامي M) لهذا المركب كمايلي:

$$M = 18 \times 2 + 32 + 16 \times 4 = 132 \text{ gm/mol}$$

$$W = n \cdot M = 35.8 \times 132 = 4725.6 \text{ gm}$$

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ المادة	N	H	S	O
132	28	8	32	64
100	X	Y	Z	D
النسبة المئوية (%)	21.2	6.06	24.24	48.48

$$35.8 \text{ mol} \times \frac{6.23 \times 10^{23} \text{ molecule}}{\text{mol}} = 2.156 \times 10^{25} \text{ molecule} = \text{عدد الجزيئات}$$

$$2.156 \times 10^{25} \times 2 = (\text{N}) \text{ عدد ذرات النيتروجين}$$

$$2.156 \times 10^{25} \times 8 = (\text{H}) \text{ عدد ذرات الهيدروجين}$$

$$2.156 \times 10^{25} \times 1 = (\text{S}) \text{ عدد ذرات الكبريت}$$

$$2.156 \times 10^{25} \times 4 = (\text{O}) \text{ عدد ذرات الأكسجين}$$

حسبت النسبة المئوية لكل عنصر في هذا المركب على أساس أن 132 جرام منه يحوي مثلاً 28 جرام نيتروجين فتكون النسبة المئوية للنيتروجين هي:

$$\left. \begin{array}{cc} 132 & 28 \\ 100 & X \end{array} \right\} X = 100 \times \frac{28}{132} = 21.2\%$$

15 - احسب كتلة الزنك (الخارصين) اللازم إضافة إلى 1.95 كجم من النحاس لتكوين سبيكة من البرونز (Brass) تتكون من 35% زنك و 65% نحاس .

الحل:

نفرض أن كتلة السبيكة المطلوبة من البرونز هو x كجم، فيكون:

$$0.65 x = \left(\frac{65}{100} \right) \cdot x = \text{كتلة النحاس في السبيكة}$$

وبما أن كتلة النحاس = 1.95 كجم فيكون :

$$0.65 x = 1.95 \quad \text{كتلة السبيكة بالكجم}$$

$$x = 3.00$$

$$\text{كتلة الزنك المطلوب} \quad 3.00 - 1.95 = 1.05 \text{ كجم}$$

وندقق حساباتنا بحساب كتلة النحاس والزنك على أساس كتلة السبيكة، نجد

$$(3 \text{ kg}) \left(\frac{65}{100} \right) = 1.95 \text{ kg} \quad \text{كتلة النحاس في السبيكة :}$$

$$(3 \text{ kg}) \left(\frac{35}{100} \right) = 1.05 \text{ kg} \quad \text{كتلة الزنك في السبيكة :}$$

$$3.00 \text{ kg}$$

المجموع

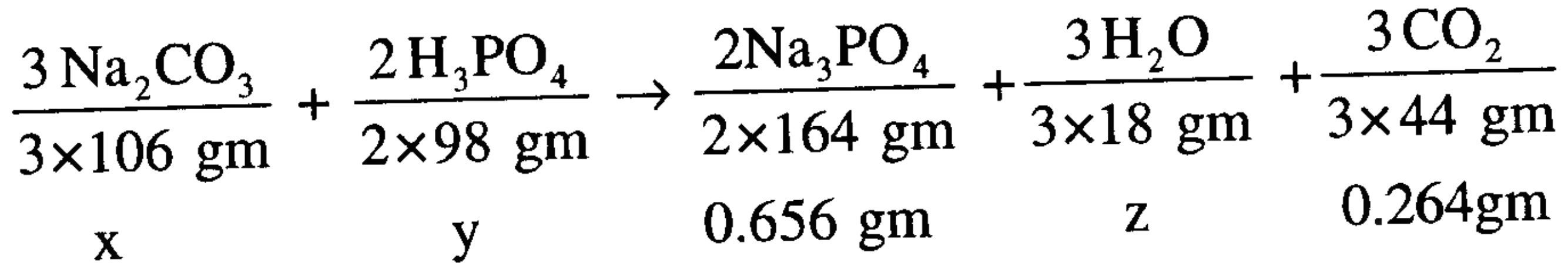
16- لدى تفاعل كربونات الصوديوم مع حمض الفسفوريك، وجد أنه تكون (0.656 gm) من فوسفات الصوديوم و (0.264 gm) من ثاني أكسيد الكربون بفرض أنه لا توجد كميات زائدة من المواد المتفاعلة وأن إنتاجية التفاعل (100 %). احسب كتلة المواد المتفاعلة الداخلة في هذا التفاعل وكتلة الماء.

الحل:

نكتب معادلة التفاعل ثم نوازنها، وبعد ذلك نحسب المطلوب بإحدى الطريقتين التاليتين:

(آ) باستخدام كتل المواد المتفاعلة والنتيجة:

نضع تحت كل صيغة وزنها بالجرامات منتبهين لعدد المولات مستفيدين من كتلة CO_2 أو فوسفات الصوديوم:



$$x = \frac{3 \times 106 \times 0.656}{2 \times 164} = 0.636 \text{ gm} \quad \text{جرام كتلة كربونات الصوديوم}$$

$$y = \frac{2 \times 98 \times 0.656}{2 \times 164} = 0.392 \text{ gm} \quad \text{جرام كتلة حمض الفوسفوريك}$$

$$z = \frac{0.656 \times 3 \times 18}{2 \times 164} = 0.108 \text{ gm} \quad \text{جرام كتلة الماء الناتج}$$

* لاحظ أنك تحصل على نفس النتائج فيما لو استخدمت كتلة CO_2 (0.264gm) بدلاً من فوسفات الصوديوم باتباع هذه الطريقة .

(ب) باستخدام حساب عدد مولات المواد المتفاعلة أو الناتجة بالاستفادة من العلاقات المولية التي توضحها المعادلة الموزونة، وأن:

$$(n) \text{ عدد مولات المادة} = \text{كتلة المادة بالجرام} \div \text{الوزن الجزيئي الجرامي لمول واحد}$$

$$n_{\text{Na}_3\text{PO}_4} = \frac{0.656 \text{ gm}}{164 \text{ gm/mol}} = 4 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{0.264 \text{ gm}}{44 \text{ gm/mol}} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

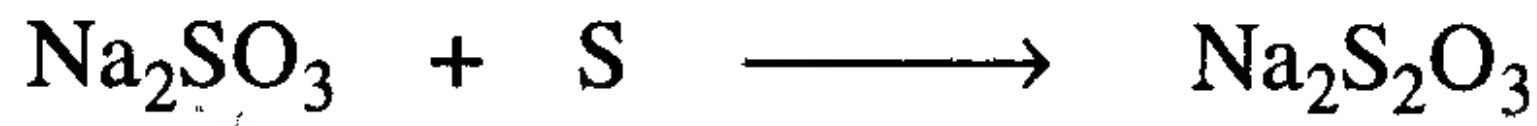
من المعادلة الموزونة نلاحظ أن عدد مولات Na_2CO_3 ، H_2O ، CO_2 متساوٍ ويساوي 6.0×10^{-3} مول . وأن عدد مولات فوسفات الصوديوم يساوي عدد مولات حمض الفسفوريك ويساوي 6.0×10^{-3} مول .

∴ كتلة كربونات الصوديوم = $(6 \times 10^{-3} \text{ مول}) \times (106) = 0.636$ جرام.

∴ كتلة الماء = $(6 \times 10^{-3} \text{ مول}) \times (18) = 0.108 \text{ جرام}$.

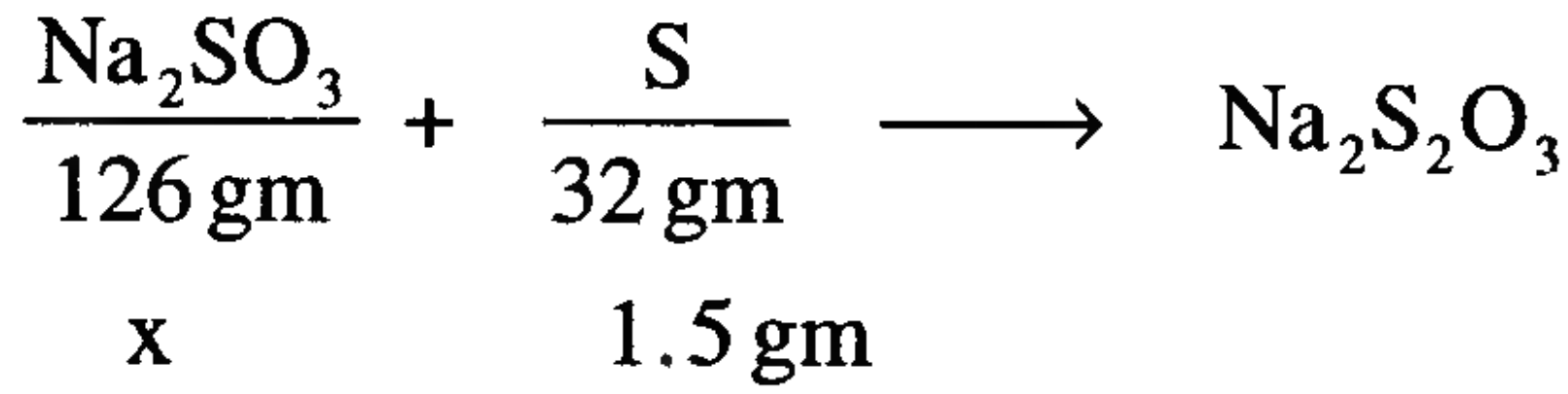
∴ كتلة حمض الفسفوريك = $(4 \times 10^{-3} \text{ مول}) \times (98) = 0.392 \text{ جرام}$

17- خليط من كبريتيت وكبريتات الصوديوم كتلته 7.0 جرام، أذيب في الماء وسخن مع 1.50 جرام من الكبريت الذي تفاعل بكامله مع كبريتيت الصوديوم حيث تكونت ثيوكبريتات الصوديوم وفقاً للتفاعل:



احسب كتلة كل من كبريتات وكبريتيت الصوديوم في الخليط الأصلي .

الحل: باعتبار أن الكبريت تفاعل بكامله، نستفيد من كتلته المعروفة لحساب كتلة كبريتيت الصوديوم .

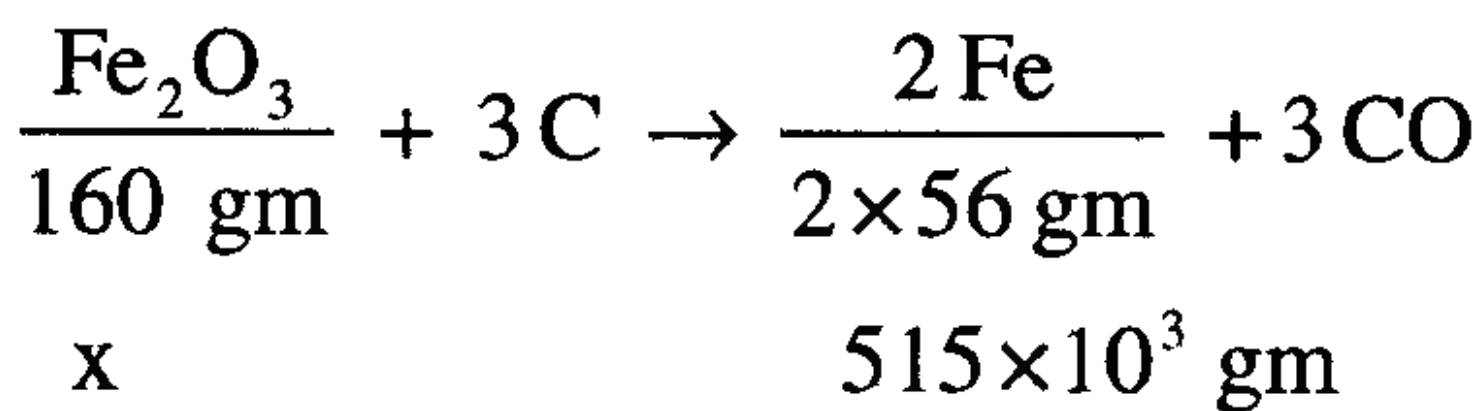


$$x = \frac{126 \times 1.50}{32} = 5.91 \text{ gm} \quad \text{كتلة كبريتيت الصوديوم في الخليط}$$

$$= 7.0 - 5.91 = 1.09 \text{ gm} \quad \text{كتلة كبريتات الصوديوم في الخليط}$$

18- عينة من خام الحديد غير النقي (تحتوي Fe_2O_3 بالإضافة إلى الشوائب) كتلتها طن واحد (1000 kg). أدى حرقها بزيادة من الكربون نتج (515 kg) من الحديد النقي . أوجد نسبة Fe_2O_3 بالوزن في عينة الحديد الخام .

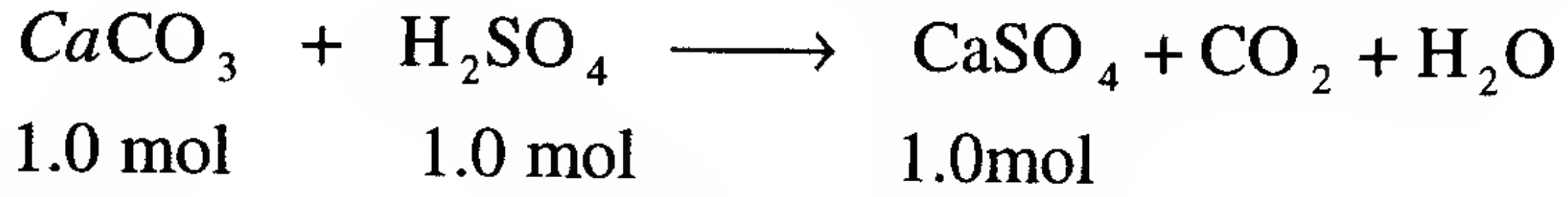
الحل:



$$x = \frac{160 \times 515 \times 10^3}{2 \times 56} = 735714.30 \text{ gm} = 735.70 \text{ kg}$$

$$100 \times \frac{735.70}{1000} = 73.57\% \quad \text{نسبة } \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (٪ وزناً)}$$

التفاعل مع حمض الكبريتيك يتم وفق المعادلة:



∴ عدد مولات H_2SO_4 اللازمة للتفاعل مع 0.98 مول من $\text{CaCO}_3 = 0.98$ مول.

$$\text{كتلة حمض الكبريتيك} = 0.98 \text{ مول} \times \frac{98 \text{ gm}}{1 \text{ mol}} = 96.04 \text{ جم} .$$

كثافة حمض الكبريتيك = كثافته النسبية × كثافة الماء .

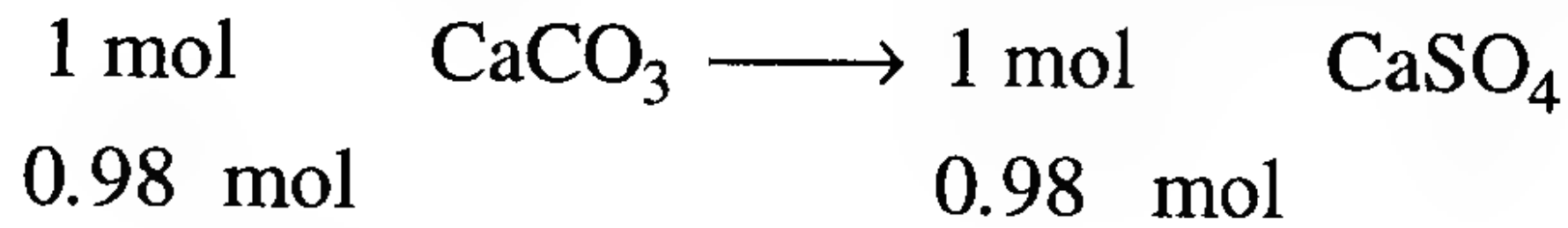
$$1.29 \times 1 \text{ gm/cc} = 1.29 \text{ gm/cc} =$$

$$\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من حمض الكبريتيك} = 1 \text{ cm}^3 \times \frac{1.29 \text{ gm}}{1 \text{ cm}^3} = 1.29 \text{ جم} .$$

$$\text{كتلة } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ في 1 سم}^3 \text{ من الحمض المخفف} = 1.29 \text{ gm} \times \frac{27.3}{100} = 0.352 \text{ جم/سم}^3 .$$

$$(1) \text{ حجم حمض الكبريتيك المخفف} = \frac{96.04}{0.352} = 272.84 \text{ سم}^3 .$$

(2) كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة:



$$\therefore \text{كتلة كبريتات الكالسيوم الناتجة} = 0.98 \text{ مول} \times \frac{136}{1} = 133.28 \text{ جم} .$$

(3) حجم ثاني أكسيد الكربون الناتج

من المعادلة الموزونة وجدنا أن: عدد مولات $\text{CO}_2 = 0.98$ مول . حيث = عدد مولات (CaCO_3) .

$$\text{حجم } \text{CO}_2 \text{ عند (STP)} = 0.98 \text{ مول} \times (22.4 \text{ لتر/مول}) = 21.95 \text{ لتر} .$$

ولحساب حجم الغاز عند الشروط المطلوبة في السؤال، ننقل الغاز من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية (المطلوبة) .

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{(1 \text{ atm})(21.95 \text{ L})}{273} = \frac{\left(\frac{755}{760} \text{ atm}\right)(V_2)}{293 \text{ K}}$$

$$V_2 = \frac{(1 \text{ atm})(21.95 \text{ L}) \times 293 \text{ K}}{(0.993 \text{ atm})(273 \text{ K})}$$

$$V_2 = \frac{1 \times 21.95 \text{ L} \times 293}{273 \times 0.993} = 23.72 \text{ L}$$

أو يمكن حساب حجم الغاز عند الشروط المطلوبة مباشرة من قانون الغازات العام ($PV = nRT$) باعتبار عدد مولات الغاز (0.98) ونجد:

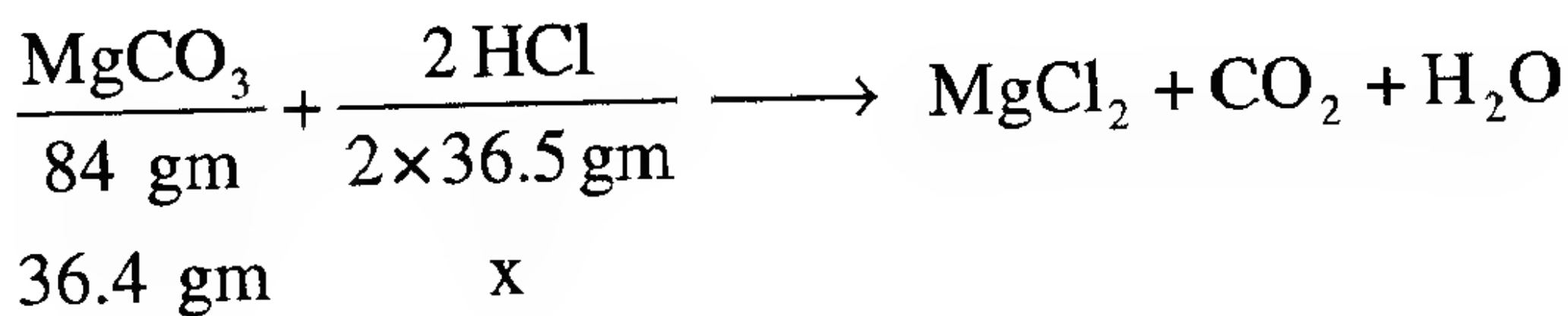
$$V = \frac{n R T}{P} = \frac{(0.98 \text{ mol})(0.0821 \text{ Latm})(293 \text{ K})}{0.993 \text{ atm mol.K}} = 23.74 \text{ L}$$

21- خليط يحتوي على 26 % من كربونات المغنيسيوم (MgCO_3) وعلى 74 % من هيدروكسيد المغنيسيوم Mg(OH)_2 . احسب كتلة حمض الهيدروكلوريك اللازم لإذابة 140 جم من هذا الخليط .

الحل:

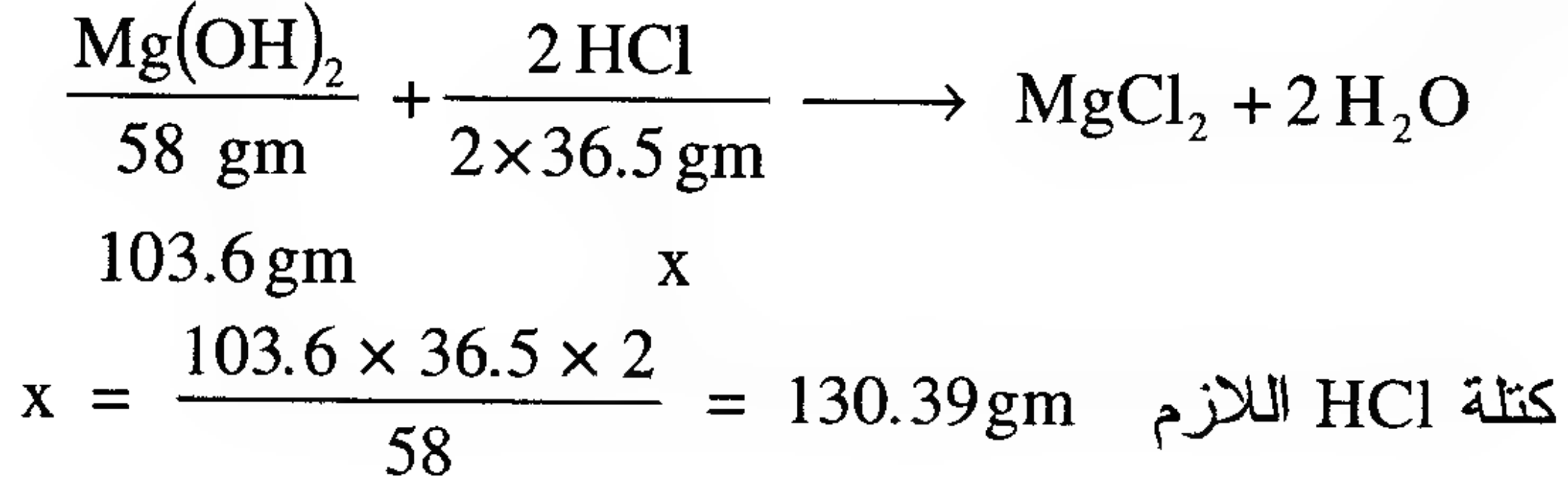
$$\begin{aligned} \text{كتلة } \text{MgCO}_3 \text{ في العينة} &= 140 \text{ gm} \times \frac{26}{100} = 36.4 \text{ جم} . \\ \text{كتلة } \text{Mg(OH)}_2 \text{ في العينة} &= 140 \text{ gm} \times \frac{74}{100} = 103.6 \text{ جم} . \end{aligned}$$

تتفاعل كل من كربونات وهيدروكسيد المغنيسيوم مع HCl كما يلي:
(أ) الكربونات:



$$x = \frac{36.4 \times 2 \times 36.5}{84} = 31.63 \text{ gm} \quad \text{كتلة HCl اللازم}$$

ب (الهيدروكسيد :



∴ كتلة HCl اللازم لإذابة الخليط = 31.63 + 130.39 = 162.02 جم .

22- خليط من كلوريد الكالسيوم (CaCl₂) وكلوريد البوتاسيوم (KCl) كتلته 0.75 جرام تفاعل مع زيادة من نترات الفضة (AgNO₃) حتى تم ترسيب كل الكلور في العينة على صورة كلوريد فضة (AgCl) كتلته 1.75 جرام. احسب النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم في الخليط.

الحل:

نفرض إن كتلة CaCl₂ = x ، ∴ KCl = 0.75 - x كتلة معادلة التفاعل



من المعادلة (1) نجد كمية كلوريد الفضة الناتج من تفاعل كلوريد الكالسيوم ومن المعادلة (2) نجد كمية كلوريد الفضة الناتج من كلوريد البوتاسيوم



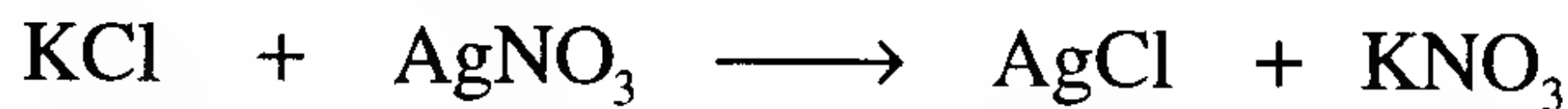
110.986

2(143.32)

x gm

x' gm

$$x' = \left(\frac{286.64}{110.986} \right) x$$



74.553

143.32

0.75 - x

x''

$$x'' = \left(\frac{0.75 - x}{74.553} \right) 143.32$$

كتلة كلوريد الفضة الكلي = كتلة كلوريد الفضة الناتج من التفاعل (1) + كتلة كلوريد الفضة الناتج من التفاعل (2)

$$1.75 \text{ gm} = \left(\frac{286.64}{110.986} \right) x + \frac{(0.75 - x) 143.32}{74.553}$$
$$= 74.553(286.64)x + 110.986[(0.75 - x)143.32] = 1.75(110.986)(74.553)$$
$$21369.87 x + 11929.88 - 15906.15 x = 14480.09$$

$$2550.21 = 5463.72 x$$

$$x = \frac{2550.21}{5463.72} = 0.4667 \text{ gm}$$

كتلة كلوريد البوتاسيوم = كتلة الخليط - كتلة كلوريد الكالسيوم

$$0.4667 - 0.75 =$$
$$0.2833 \text{ جم} =$$

النسبة المئوية لكلوريد البوتاسيوم في الخليط

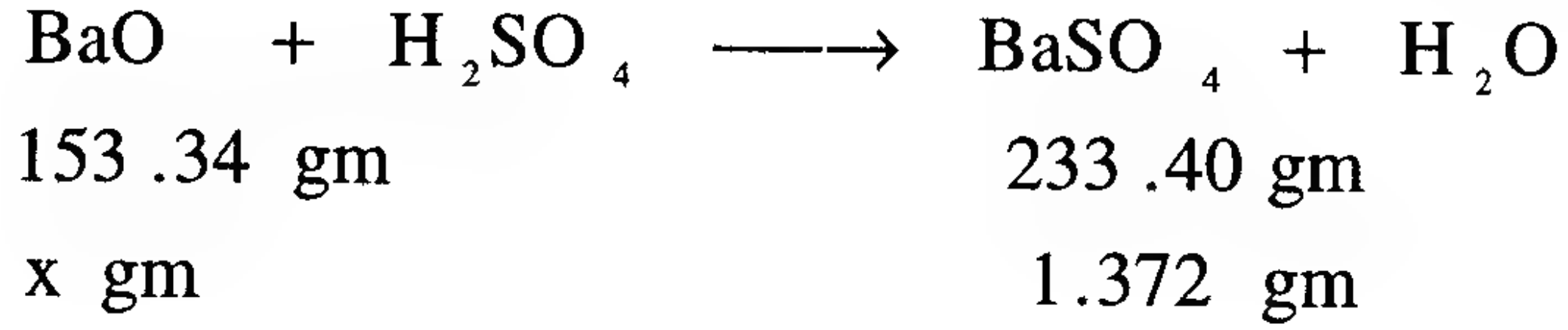
$$= \frac{0.2833 \text{ gm}}{0.75 \text{ gm}} \times 100$$
$$= 37.77 \%$$

23- خليط من أكسيد الصوديوم (Na_2O) وأكسيد الباريوم (BaO) كتلته 2.0 جرام أذيب في الماء وأضيف إلى المحلول الناتج محلول حمض الكبريتيك (H_2SO_4) فترسب 1.372 جرام من كبريتات الباريوم (BaSO_4) بينما بقيت كبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) ذائبة في المحلول. احسب كتلة كلا من مكونات الخليط.

الحل:

نفرض أن كتلة أكسيد الباريوم = x جرام
كتلة أكسيد الصوديوم = (2.0 - x) جرام

معادلة التفاعل



$$\frac{1.372 \text{ gm} \times 153.34 \text{ gm / mole}}{233.40 \text{ gm / mole}} = \text{كتلة أكسيد الباريوم}$$

$$0.9017 \text{ gm} =$$

$$2.000 - 0.9017 = \text{كتلة أكسيد الصوديوم}$$

$$1.0982 \text{ gm} =$$

24- سخن 6.45 جرام من كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) تحت ضغط منخفض حتى تم طرد كل ماء التبخر. فإذا كان كتلة كبريتات النحاس اللامائية (CuSO_4) 4.82 جرام. احسب قيمة x في هذا المركب (عدد جزيئات الماء).

الحل:

$$\text{كتلة ماء التبخر} = 6.45 - 4.82 = 1.63 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات ماء التبخر} = \frac{1.63}{18} = 0.09 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات كبريتات النحاس اللامائية} = \frac{4.82}{159.6} = 0.03 \text{ مول}$$

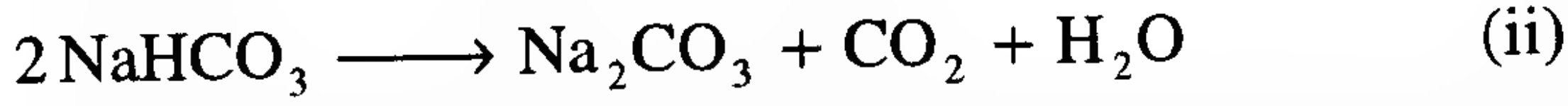
0.09 مول من الماء تتواجد مع 0.03 مول من كبريتات النحاس اللامائية

9.0 مول من الماء تتواجد مع 3.0 مول من كبريتات النحاس اللامائية

$$\text{قيمة } x = \frac{9.0}{3.0} = 3$$

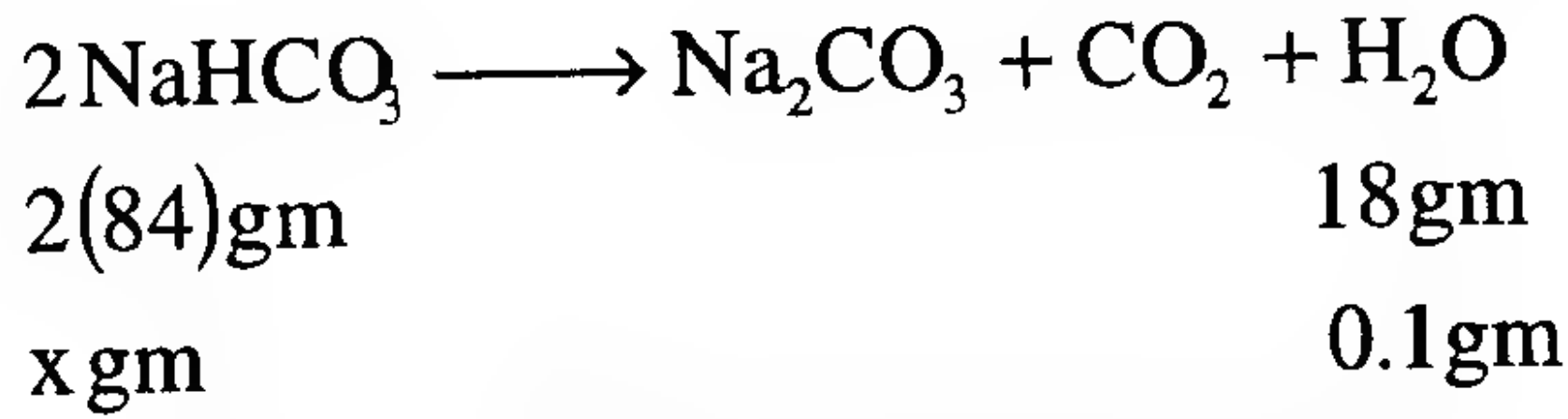
صيغة كبريتات النحاس المائية هو $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

25- خليط من كربونات الكالسيوم (CaCO_3) وبيكربونات الصوديوم (NaHCO_3) كتلته 1.10 جرام سخن في الهواء حتى تحلل وفقا للمعادلتين التاليتين وأنتج 0.318 جرام من ثاني أكسيد الكربون، 0.1 جرام من الماء.



احسب كتلة كلا من مكونات الخليط واحسب النسبة المئوية CaCO_3 في الخليط.
الحل:

من الواضح أن المركبين عند تفككهما ينتج مركب ثاني أكسيد الكربون
∴ لحل المسألة نتجه إلى التفاعل (ii) الذي ينتج الماء نتيجة لتحلل بيكربونات الصوديوم. وبفرض أن كتلة NaHCO_3 في الخليط = x gm
تكون كتلة CaCO_3 = 1.10 جرام.



$$x = \frac{0.1\text{gm} \times 2(84) \text{ gm/mole}}{18.0\text{gm/mole}} = 0.933 \text{ gm}$$

$$\begin{aligned} \text{كتلة البيكربونات} - \text{كتلة الخليط} &= \text{كتلة كربونات الكالسيوم} \\ &= 1.10 - 0.933 \\ &= 0.167 \text{ gm} \end{aligned}$$

$$\text{النسبة المئوية لكربونات الكالسيوم} = \frac{0.167}{1.10} \times 100 = 15.18 \%$$

26- إذا تفاعل 1.0 كجم من الألومنيوم (Al) مع 701.0 لتر من الأكسجين عند الشروط القياسية (STP) فما هو كتلة أكسيد الألومنيوم (Al_2O_3) الناتج نظريا؟ وما هي المادة المحددة والزائدة وكمية الزيادة بالجرام؟

الحل:

أولا نكتب ونزن معادلة التفاعل

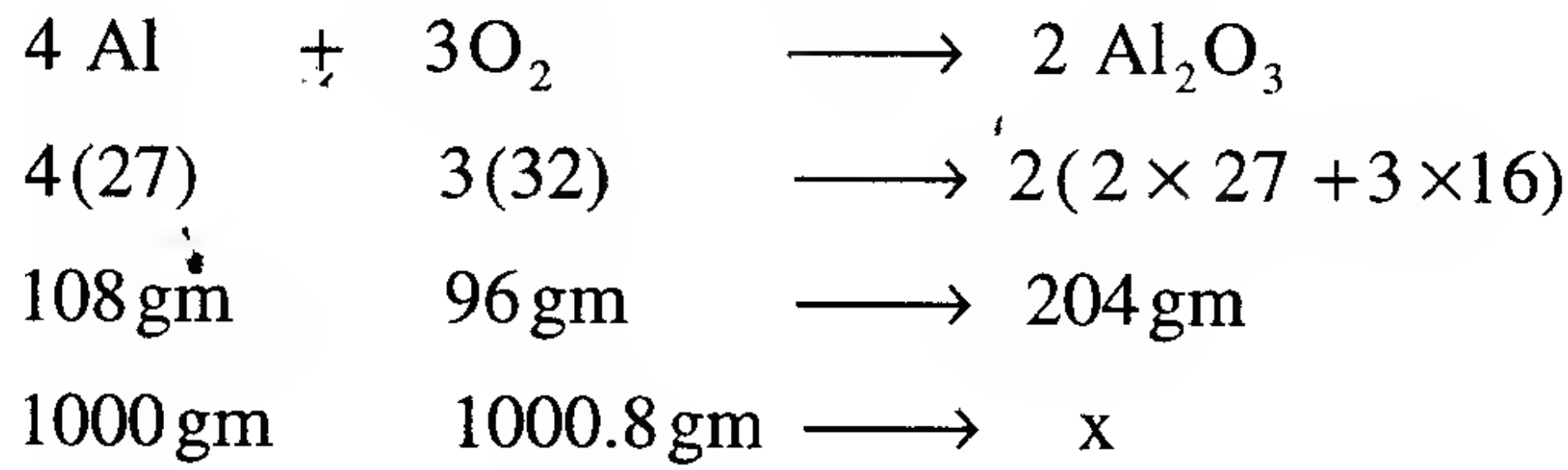


نحسب كتلة الأكسجين المتفاعل عند الظروف القياسية 1.0 مول من غاز الأكسجين

414	2 لترا	يشغل حيزا من الفراغ قدره
O_2 (32 gm) واحد مول	22.414L (STP)	
x	701L (STP)	

$$x = \frac{701 \cancel{\text{L}} \times 32 \text{ gm}}{22.414 \cancel{\text{L}}}$$

$$= 1000.8 \text{ gm}$$



من الواضح أن كمية الأكسجين هي المادة الزائدة ولحساب الكميات المتفاعلة فعلا

108 gm Al	نحتاج	96 gm O ₂
-----------	-------	----------------------

1000 gm Al	نحتاج	x gm O ₂
------------	-------	---------------------

$$x = \frac{1000 \text{ gm} \times 96 \text{ gm}}{108 \text{ gm}} = 888.8 \text{ gm}$$

$$\text{كمية الأكسجين الزائدة} = 1000.8 - 888.8 = 112 \text{ gm}$$

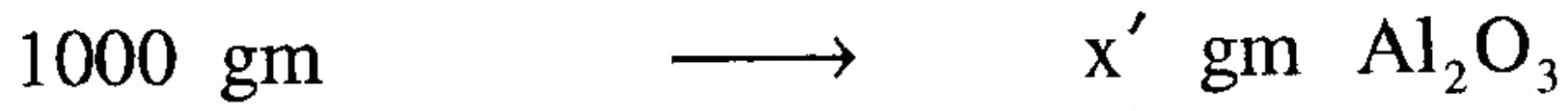
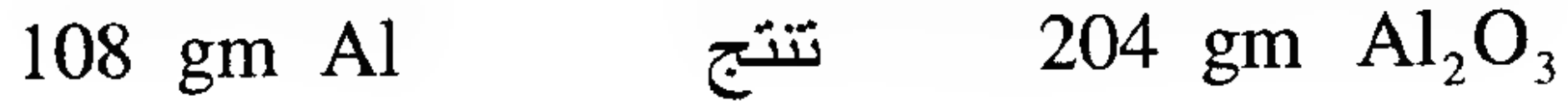
النتائج النظرية

حيث إن المادة الناتجة في معادلة التفاعل هي مادة واحدة

∴ نستطيع إن نحسب كمية أكسيد الألومنيوم الناتج بجمع المادتين المتفاعلتين.

$$\text{كمية أكسيد الألومنيوم الناتجة نظريا} = 1000 + 888.8 = 1888.8 \text{ gm}$$

أو بطريقة أخرى وهي الطريقة العامة في حالة وجود أكثر من مادة ناتجة



(الناتج النظري)

$$x' = \frac{1000 \text{ gm} \times 204 \text{ gm}}{108 \text{ gm}} = 1888.88 \text{ gm}$$

27-أ) ما عدد مولات ثاني أكسيد الكربون (CO_2) التي تتكون عند احتراق

0.274 مول من الكحول الايثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

الحل:

معادلة الاحتراق



من المعادلة يتضح انه إذا احترق 1.0 مول من الكحول الايثيلي سينتج 2.0 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون



$$x = \frac{0.274 \text{ mole} \times 2.0 \text{ mole}}{1.0 \text{ mole}}$$

$$= 0.542 \text{ mole}$$

ب- ما عدد جرامات الكحول الايثيلي اللازمة لإنتاج 3.66 مول من CO_2 ؟

الحل:

حيث إن عدد مولات الكحول الايثيلي تساوي نصف عدد مولات غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج.

∴ عدد مولات الكحول الايثيلي اللازمة لإنتاج 3.66 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون

$$= \frac{3.66}{2} = 1.83 \text{ mole}$$

الوزن الجزيئي × عدد المولات = الكتلة

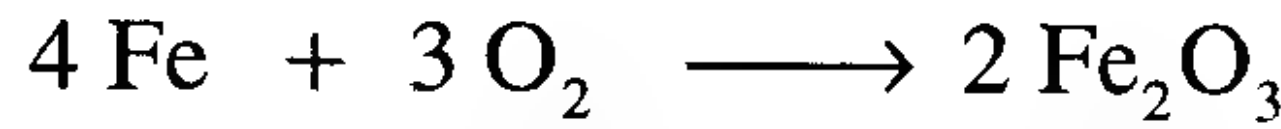
$$= 1.83 \text{ mole} \times 46.0 \text{ gm/mole}$$

$$= 84.18 \text{ gm}$$

28- احسب كتلة أكسيد الحديد (Fe_2O_3) الناتج من تفاعل 14.0 جرام من الأكسجين (O_2) مع الحديد (Fe)

الحل:

معادلة التفاعل



من المعادلة يتضح إن عند تفاعل 3.0 مول من الأكسجين يتم إنتاج 2.0 مول من أكسيد الحديد (Fe_2O_3).

$$\text{عدد مولات الأكسجين المتفاعلة} = \frac{14.0 \text{ gm}}{32 \text{ gm/mole}} = 0.438 \text{ mole}$$

$$3.0 \text{ mole O}_2 \quad \text{ينتج} \quad 2.0 \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$$

$$0.438 \text{ mole O}_2 \quad \text{ينتج} \quad x \text{ mole Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{عدد مولات أكسيد الحديد الناتجة} \quad x = \frac{0.438 \text{ mole} \times 2.0 \text{ mole}}{3.0 \text{ mole}} \\ = 0.292 \text{ mole}$$

الوزن الجزيئي × عدد المولات = كتلة أكسيد الحديد

$$= 0.292 \text{ mole} \times 158.69 \text{ gm/mole}$$

$$= 46.33 \text{ gm Fe}_2\text{O}_3$$

- 29-أ) احسب كتلة الحديد الناتج من اختزال 16.0 جرام من أكسيد الحديد بواسطة غاز أول أكسيد الكربون (CO).
ب- أيضا كتلة (CO) المستخدم للاختزال.
ج- كتلة (CO₂) الناتج من الاختزال (Fe₂O₃) .

الحل:

معادلة التفاعل



$$16 \text{ gm of Fe}_2\text{O}_3 = 16 \text{ gm} \times \frac{1 \text{ mole}}{158.7 \text{ gm}} = 0.1 \text{ mole}$$



$$0.2 \text{ mole Fe} = 0.2 \text{ mole} \times \frac{56 \text{ gm}}{\text{mole}} = 11.2 \text{ gm} \quad (i)$$



$$(b) \text{ كتلة أول أكسيد الكربون (CO)} = 0.3 \text{ mole} \times \frac{28.0 \text{ gm}}{\text{mole}} = 8.4 \text{ gm}$$

كذلك ينتج 0.3 مول من (CO₂)

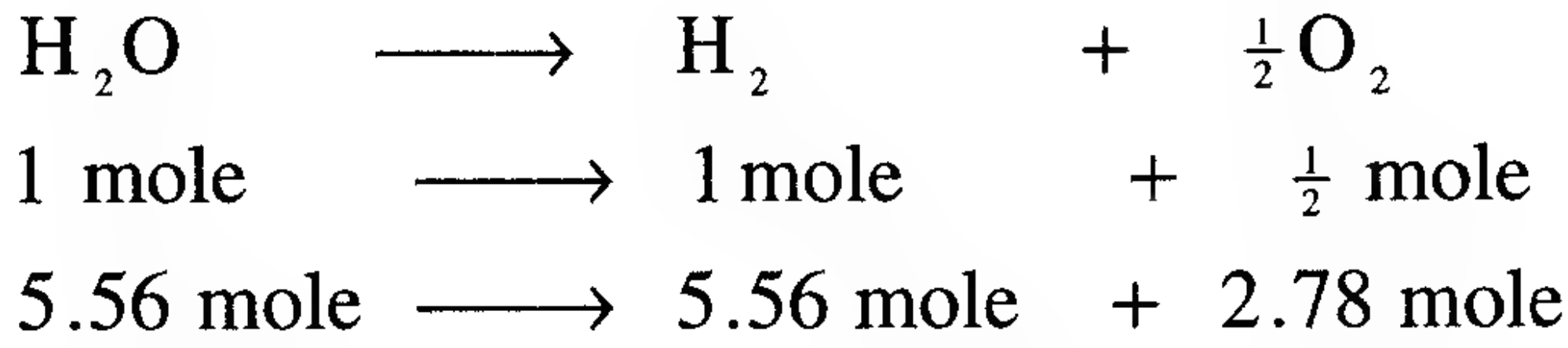
$$0.3 \text{ mole} \times \frac{44.0 \text{ gm}}{\text{mole}} = 13.2 \text{ gm}$$

- 30- احسب حجم الهيدروجين (H₂) والأكسجين (O₂) عند الظروف القياسية اللذان يتكونان بواسطة التحليل الكهربائي لمقدار 100 جرام من الماء

الحل:

$$100\text{gm}(\text{H}_2\text{O}) = 100\cancel{\text{gm}} \times \frac{1\text{mol}}{18\cancel{\text{gm}}} = 5.56\text{mol}$$

معادلة التفاعل



$$\text{حجم غاز الهيدروجين} = 5.56 \text{ mole} \times \frac{22.4 \text{ L}}{\text{mole}} = 124.55 \text{ L at STP}$$

$$\text{حجم غاز الأكسجين} = 2.78 \text{ mole} \times \frac{22.4 \text{ L}}{\text{mole}} = 62.3 \text{ L at STP}$$

31- اسطوانة غاز وقود تحتوي على كمية من الغاز كتلته 450 gm وله التركيب الوزني التالي: 68.2 % غاز البروبان (C_3H_8) و 31.8 % غاز البيوتان (C_4H_{10}). بعد حرق العينة نتج غاز $\text{CO}_2(\text{g})$ والماء السائل $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. احسب عدد مولات $\text{CO}_2(\text{g})$ التي نتجت .

الحل: نحسب كتلة كل من غاز البروبان وغاز البيوتان في العينة ثم نحسب منه عدد مولات كل غاز وبعد ذلك نكتب المعادلة الموزونة لاحتراق كل غاز ونحسب منها كتلة $\text{CO}_2(\text{g})$ الناتج ثم نجمع الكتلتين فنجد كتلة $\text{CO}_2(\text{g})$ الناتج عن حرق الغاز كله .

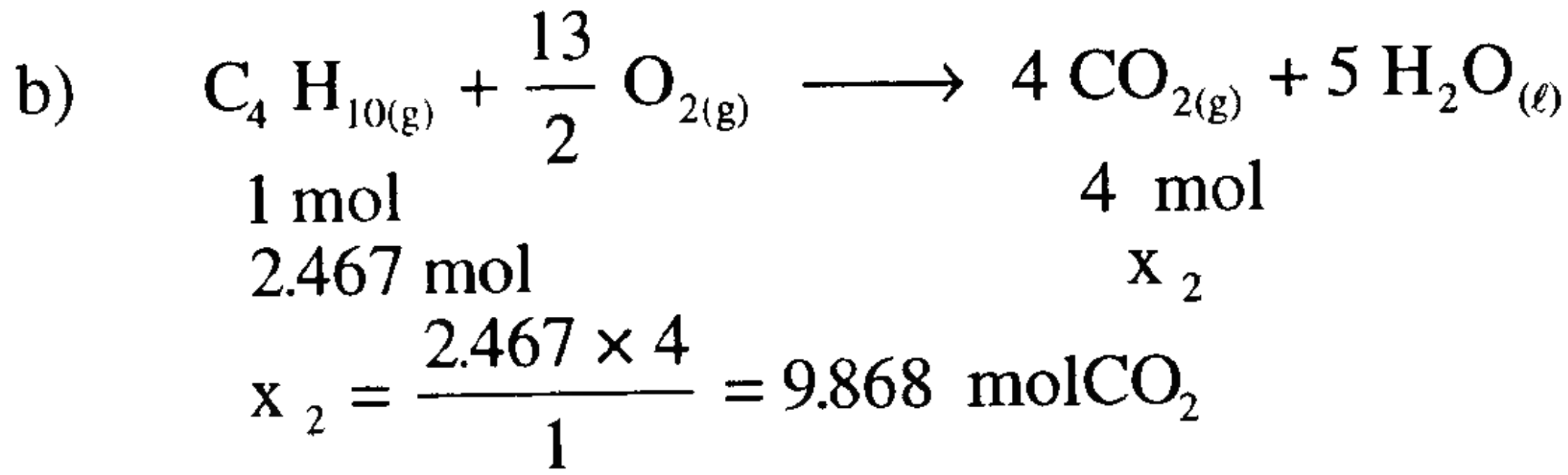
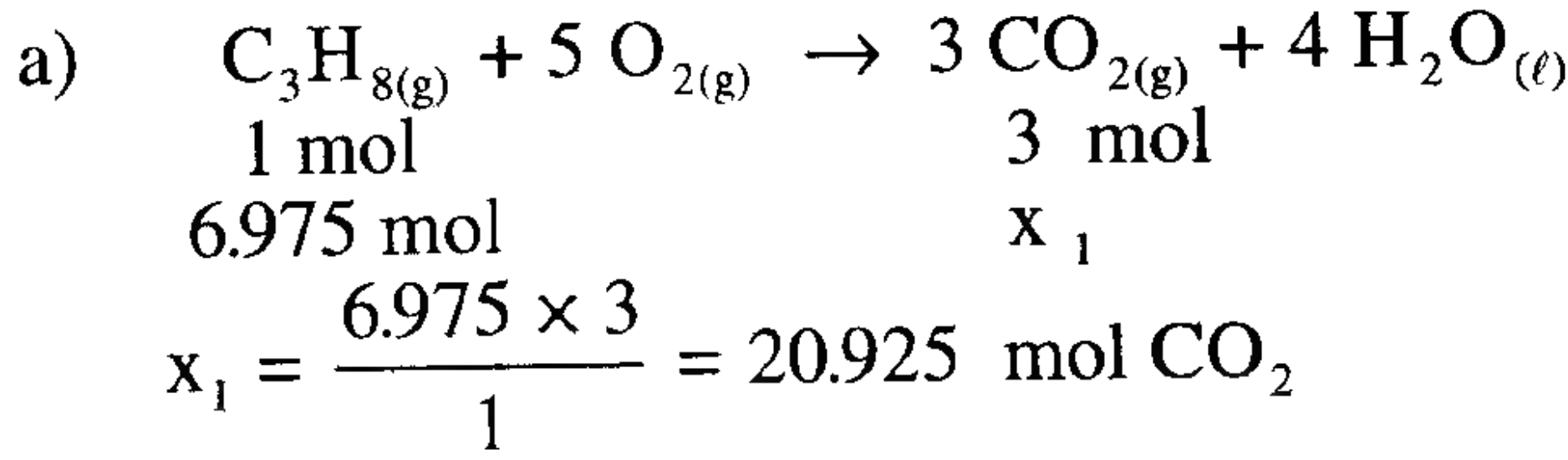
$$\text{كتلة غاز البروبان في العينة} = 450 \times \frac{68.2}{100} = 306.9 \text{ جرام} .$$

$$\text{كتلة غاز البيوتان في العينة} = 450 - 306.9 = 143.1 \text{ جرام} .$$

$$\text{عدد مولات غاز البروبان} = 306.9 \text{ gm} \times \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ gm}} = 6.975 \text{ مول} .$$

عدد مولات غاز البيوتان = $2.467 = \frac{1 \text{ mol}}{58 \text{ gm}} \times 143.1 \text{ gm}$. مول .

عند حرق عينة الغاز تحدث التفاعلات التالية:



عدد مولات $\text{CO}_2 (g)$ الكلية التي نتجت:

$30.793 = 9.868 + 20.925 = x_2 + x_1$. مول .

32- سائل عضوي يعتقد أنه إما الميثانول النقي (CH_3OH) أو الإيثانول النقي ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) أو خليط منهما . أحرقت عينة من هذا السائل كتلتها (0.22 gm) بزيادة من الأكسجين، فنتج 0.352 جرام من $\text{CO}_2 (g)$. والسؤال هو:

هل السائل العضوي كحول نقي من الميثانول أو الإيثانول أو خليط منهما ؟

الحل:

(a) نحسب عدد مولات غاز CO_2 الناتج بعد حرق العينة .

(b) ثم نحسب عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ميثانول نقي ومنها نحسب عدد مولات CO_2 الناتجة .

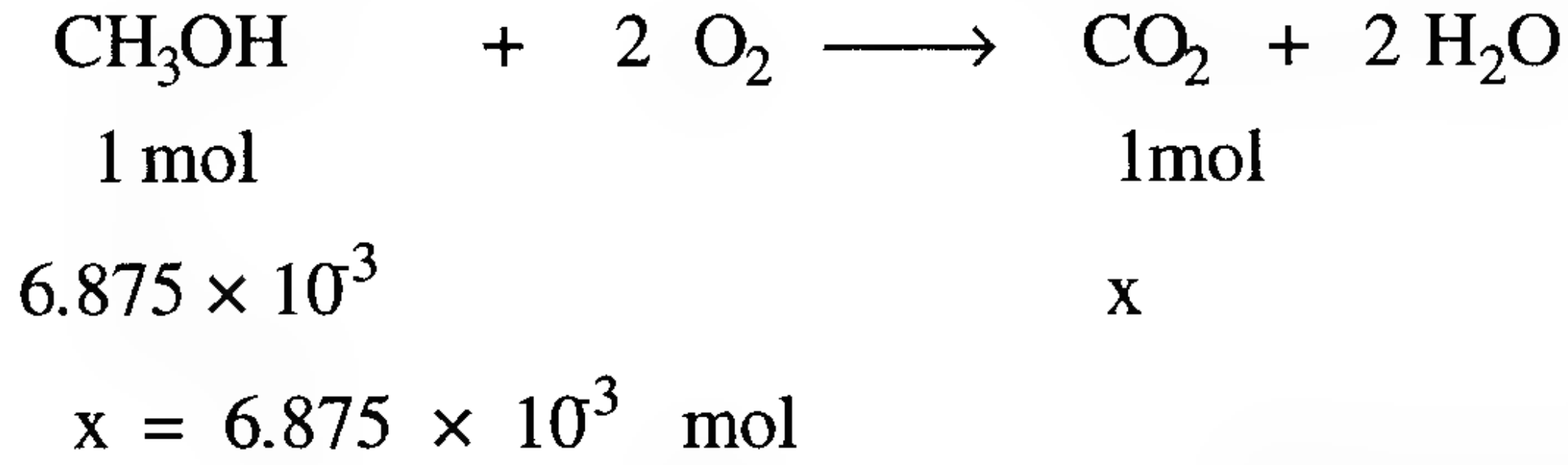
(c) نحسب ثانية عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه إيثانول نقي ومنها نحسب كذلك عدد مولات CO_2 الناتجة . وبعدها نقارن الأجوبة لكي نحدد فيما إذا كان السائل مادة نقية أم خليطاً منهما .

(a) عدد مولات CO_2 الناتجة عن حرق العينة بأكملها هو:

$$\text{عدد مولات } \text{CO}_2 = 0.008 = \frac{1 \text{ mol}}{44 \text{ gm}} \times 0.352 \text{ gm} \quad \text{مول}$$

(b) عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه ميثانول نقي هو:

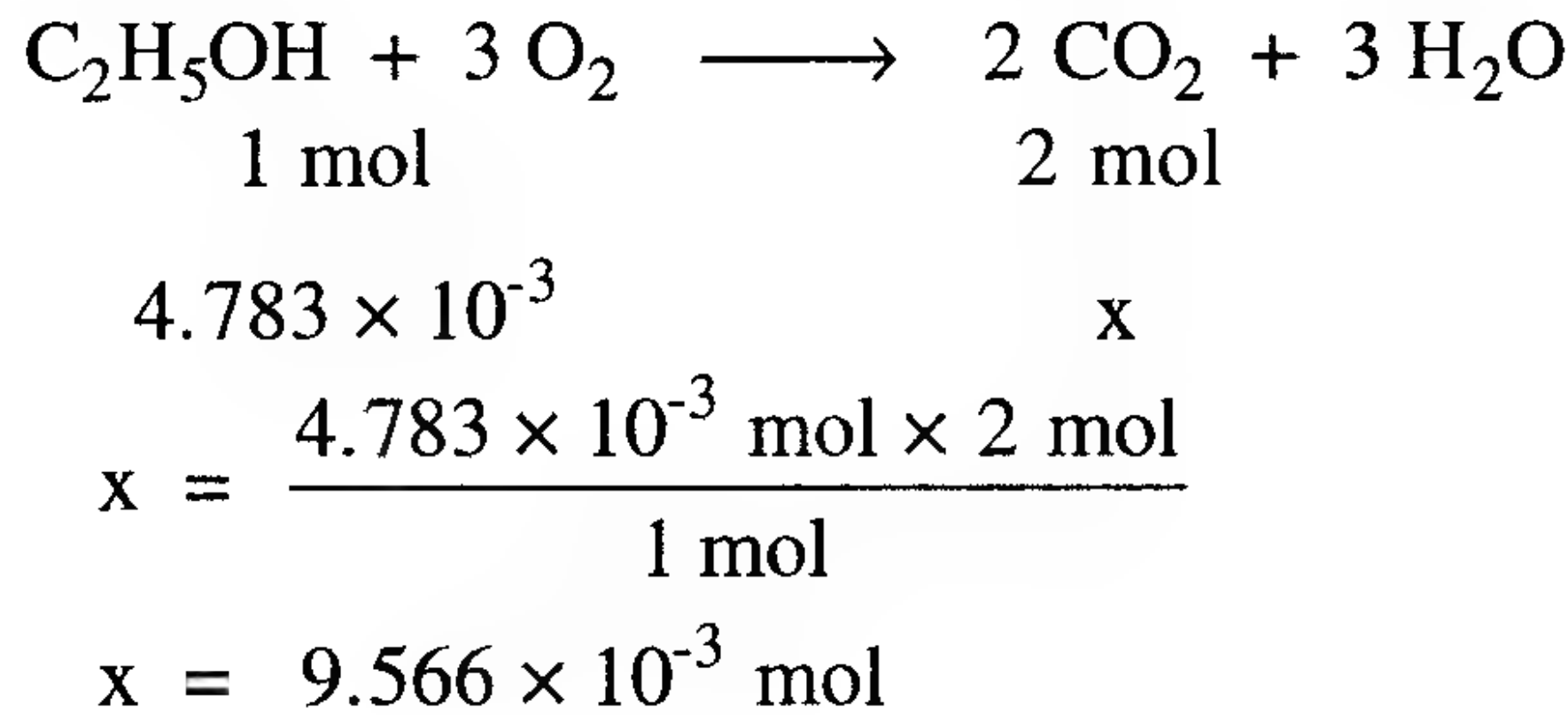
$$\text{عدد مولات } \text{CH}_3\text{OH} = 6.875 \times 10^{-3} = \frac{1 \text{ mol}}{32 \text{ gm}} \times 0.22 \text{ gm} \quad \text{مول}$$



∴ السائل ليس ميثانول نقي .

(c) عدد مولات السائل العضوي على افتراض أنه إيثانول نقي هو:

$$\text{عدد مولات } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 4.783 \times 10^{-3} = \frac{1 \text{ mol}}{46 \text{ gm}} \times 0.22 \text{ gm} \quad \text{مول}$$



∴ السائل ليس إيثانول نقي .

من مقارنة عدد مولات CO_2 الناتجة في (a) مع (c) ومع (b) نستنتج أن السائل العضوي ليس نقيا بل هو خليط من المادتين النقيتين .

33- خليط من كلورات البوتاسيوم KClO_3 وكلوريد البوتاسيوم KCl كتلته 7.0 جرام، سخن في إناء مفتوح حتى تحللت كل كلورات البوتاسيوم إلى كلوريد البوتاسيوم وأكسجين . بعد تبريد الإناء وجد أن كتلته كلوريد البوتاسيوم المتبقي في الإناء هو 5.0 جم . أوجد كتلة كل من كلورات وكلوريد البوتاسيوم في الخليط الأصلي.

الحل: ملاحظة: هناك طريقتان لحل مثل هذه المسألة

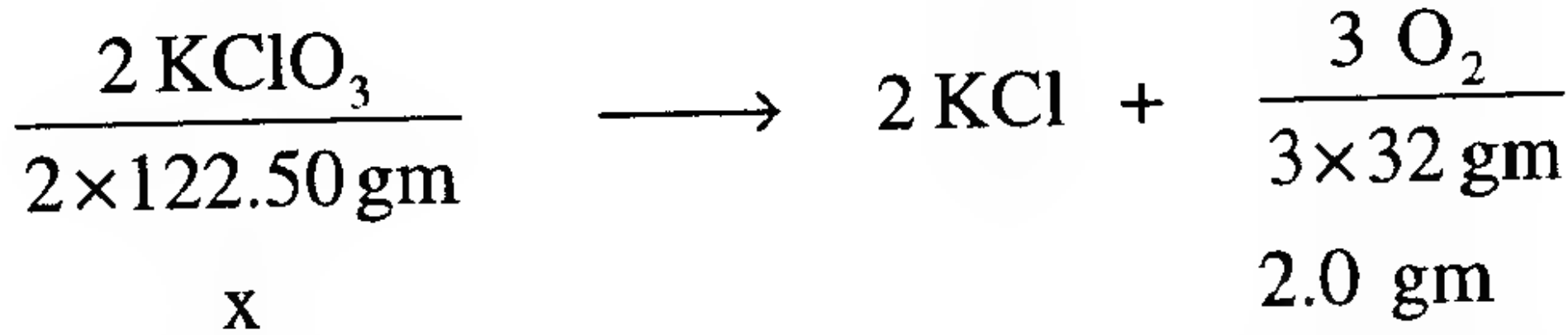
- (1) الطريقة الأولى هي الاستفادة من كتلة الأكسجين التي تنتج فقط من تحلل KClO_3
- (2) الطريقة الثانية بفرض كتلة أحد مكونات الخليط (Xgm) والآخر (7.0-Xgm).

(1) الطريقة الأولى للحل:

إن الفرق بين كتلة الخليط الأصلي وكتلة المادة المتبقية بعد التحلل الحراري يساوي كتلة الأكسجين:

$$7.0 - 5.0 = 2.0 \text{ gm}$$

تتحلل كلورات البوتاسيوم وفقا للتفاعل .



$$x = \frac{245 \times 2.0}{96} = 5.104 \text{ gm}$$

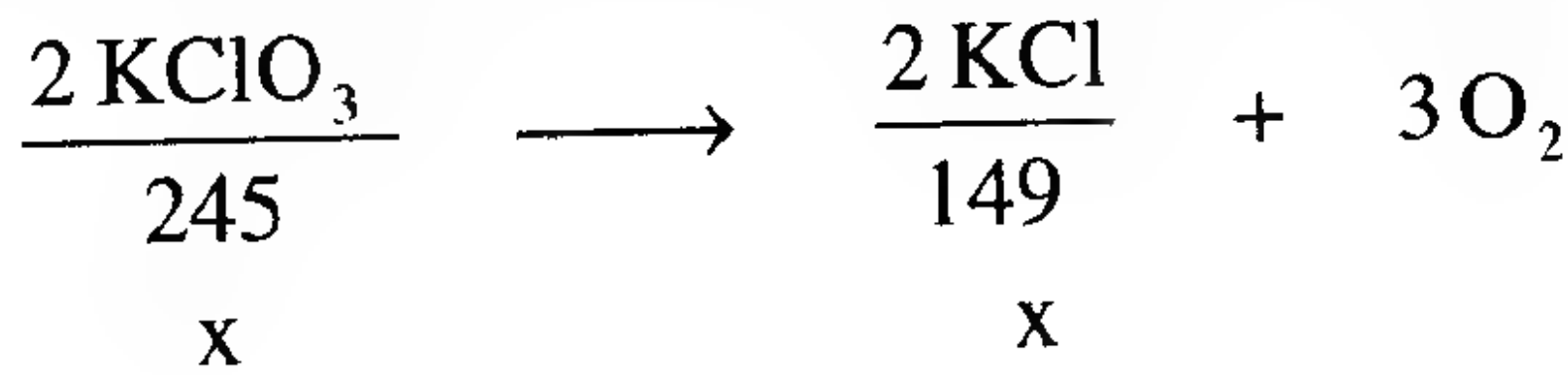
كتلة كلورات البوتاسيوم في الخليط الأصلي

$$7.0 - 5.104 = 1.896 \text{ gm}$$

كتلة كلوريد البوتاسيوم في الخليط الأصلي

(2) الطريقة الثانية:

نفترض أن كتلة $\text{KClO}_3 = x$ جم فتكون كتلة $\text{KCl} = (7.0 - x)$ جم .



$$x' = \frac{149 x}{245} \quad \text{كتلة KCl الناتجة من تحلل KClO}_3$$

وحيث إن كتلة كلوريد البوتاسيوم المتبقي في الإناء = 5.0 جم، يكون:

$$5.0 = (7.0 - x) + \frac{149 x}{245}$$

$$96 x = 490 \rightarrow x = \frac{490}{96} = 5.10 \text{ gm}$$

∴ كتلة كلوريد البوتاسيوم (KCl) = 7.0 - 5.10 = 1.9 gm .

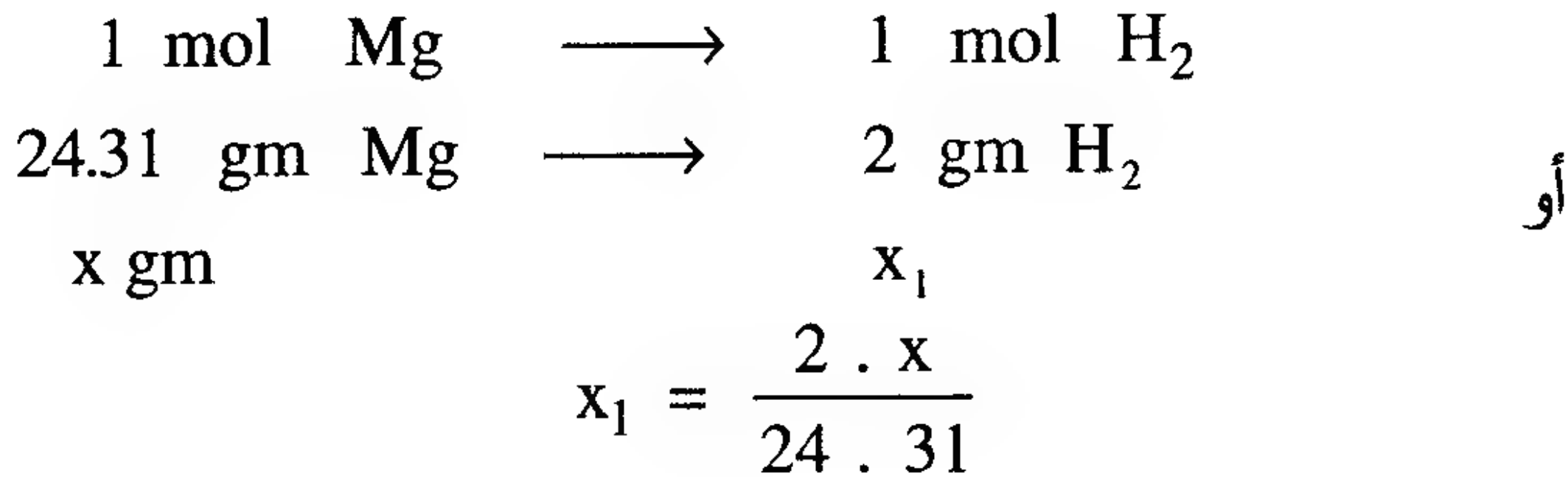
34- سبيكة من المغنيسيوم والألمنيوم كتلتها (0.155 gm)، أذيت في زيادة من حمض الهيدروكلوريك (HCl) فنتج (0.0163 gm) من الهيدروجين . احسب نسبة المغنيسيوم والألمنيوم في هذه السبيكة .

الحل:

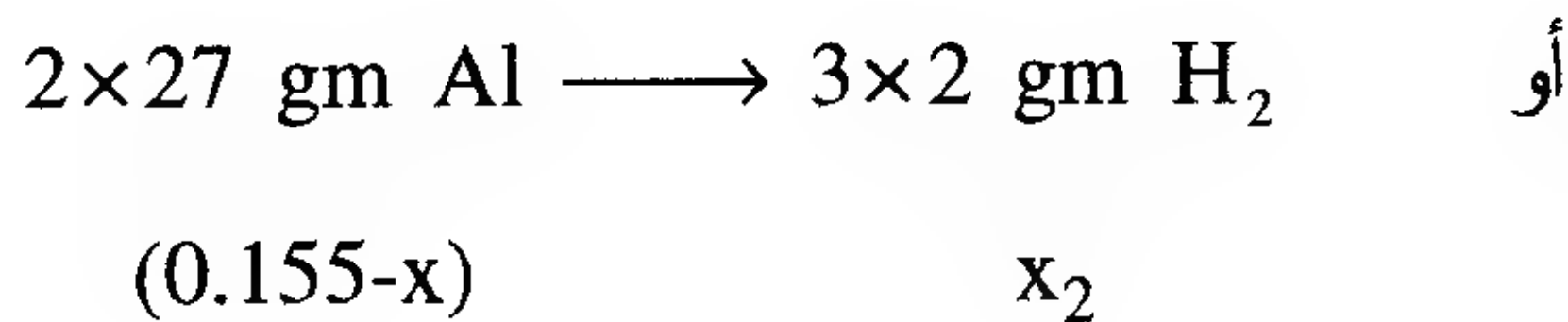
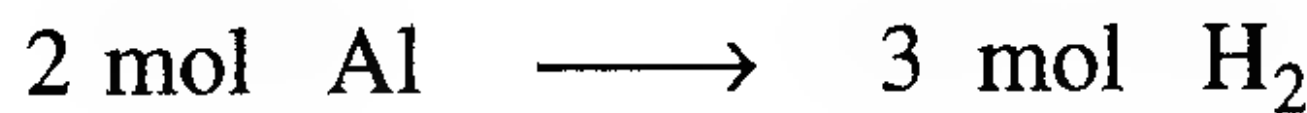
سيتفاعل المغنيسيوم والألمنيوم في السبيكة مع HCl وفق التفاعلين:



فإذا فرضنا أن كتلة المغنيسيوم (x جرام)، فيكون كتلة الألمنيوم (0.155-x) جرام . ومن المعادلة (1) نجد أن:



من المعادلة (2) نجد:



$$x_2 = \frac{(0.155 - x) \times 3 \times 2}{27 \times 2} = \frac{6 (0.155 - x)}{54}$$

لكن:

$$X_1 + X_2 = 0.0163 \text{ gm}$$

$$\frac{2 \times X}{24.31} + \frac{6(0.155 - x)}{54} = 0.0163$$

$$108X + 22.608 - 145.86X = 21.397$$

$$X = \frac{1.211}{37.86} = 0.0319 \text{ gm} \quad \text{كتلة المغنيسيوم في السبيكة}$$

$$0.1550 - 0.0319 = 0.1231 \text{ gm} \quad \text{∴ كتلة الألمنيوم في السبيكة}$$

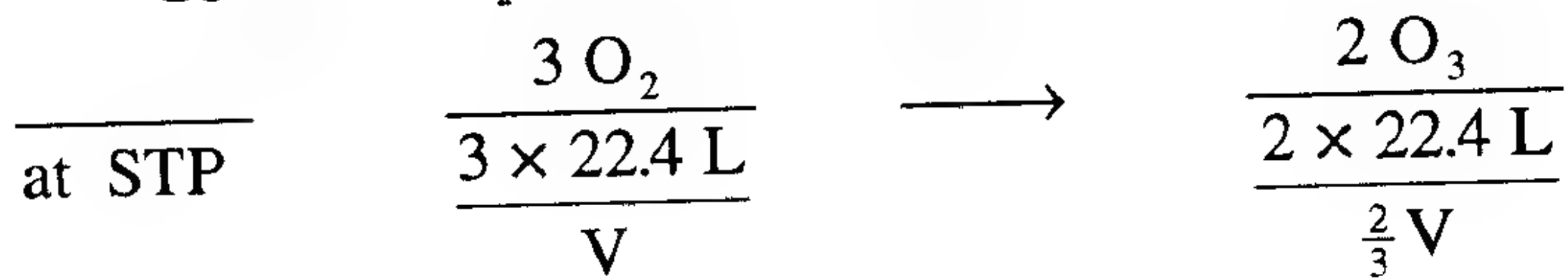
النسبة المئوية لكل عنصر في السبيكة:

$$\% \text{ Mg} = \frac{0.0319}{0.155} \times 100 = 20.58$$

$$\% \text{ Al} = \frac{0.1231}{0.155} \times 100 = 79.44$$

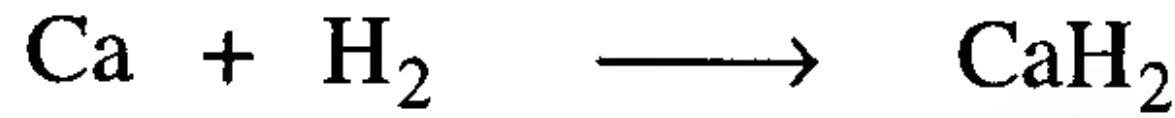
35 - تحولت كمية من الأكسجين إلى الأوزون (عند STP) فنقص حجمها بمقدار 500 سم³ . احسب حجم الأوزون المتكون وحجم الأكسجين الذي بدأنا به التفاعل .

الحل: نفرض أن حجم الأكسجين الابتدائي هو V فيكون



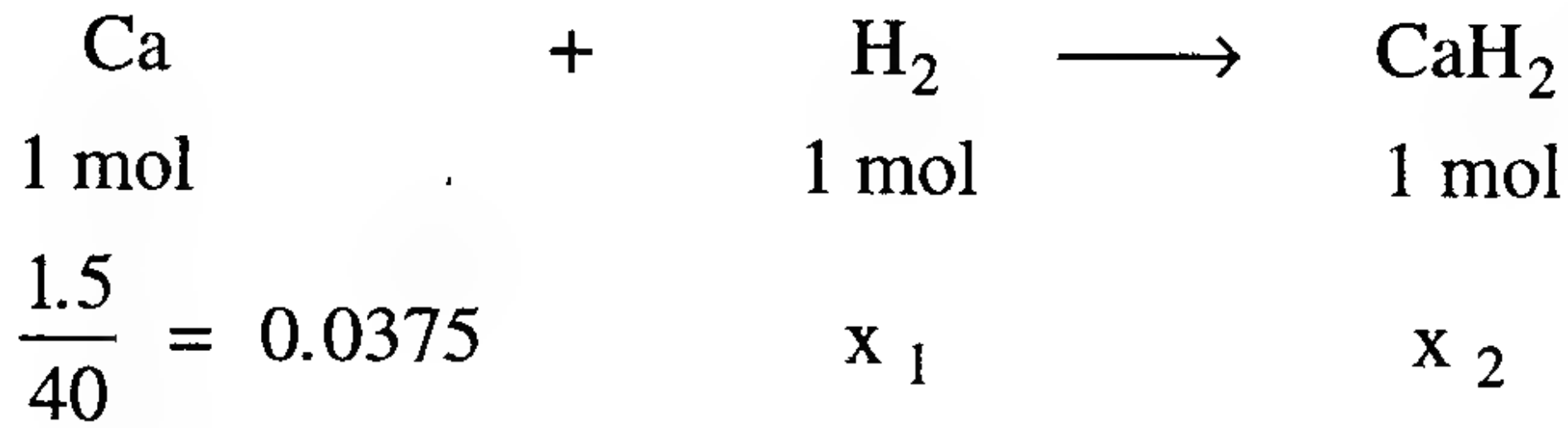
$$(V - \frac{2}{3} V) = 500 \Rightarrow \frac{1}{3} V = 500 \Rightarrow V = 1500 \text{ cm}^3 \quad \text{حجم الأكسجين}$$
$$\text{حجم الأوزان O}_3 \text{ فيكون } \frac{2}{3} V \text{ أي } 1000 \text{ سم}^3 .$$

36- يتفاعل الكالسيوم Ca مع الهيدروجين (H₂) وفق التفاعل التالي:



فإذا خلطنا 1.5 جم من كل من الكالسيوم والهيدروجين ونتج عن التفاعل 1.1 جم من هيدريد الكالسيوم (CaH₂) ، بين المادة المحددة والمادة الزائدة ومقدار الزيادة والنسبة المئوية للإنتاجية .

الحل:



عدد مولات H₂ اللازم للتفاعل مع 1.5 جم من Ca

$$x_1 = \frac{0.0375 \times 1}{1} = 0.0375 \text{ mol}$$

بمقارنة هذا الرقم مع عدد مولات H₂ (مول 0.75 = $\frac{1.5}{2}$) نجد أن هذه

الكمية أكثر من حاجة الكالسيوم لها .

∴ الكالسيوم هو المادة المحددة والهيدروجين هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة في H₂ هو 0.75 - 0.0375 = 0.7125 مول

$$(0.7125 \text{ مول}) \left(\frac{2 \text{ جم}}{\text{مول}} \right) = 1.425 \text{ جم}$$

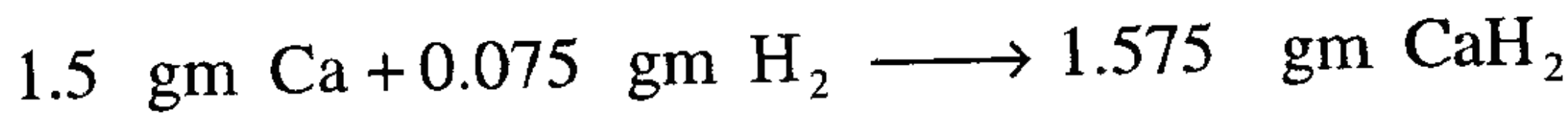
تنبيه مهم: إن كمية المادة النظرية الناتجة تحسب من معادلة التفاعل الموزونة بمعرفة كتلة المادة المحددة حتما لأنها هي التي تحدد كمية المادة الناتجة .

$$x_2 = \frac{(0.0375 \text{ mol}) (1 \text{ mol})}{1 \text{ mol}} = 0.0375 \text{ mol}$$

$$x_2 = (0.0375 \text{ mol}) \left(42 \frac{\text{gm}}{\text{mol}} \right) = 1.575 \text{ gm}$$

$$y = \frac{1.1}{1.575} \times 100 = 69.84 \% \quad \text{النسبة المئوية للإنتاجية}$$

كما ويمكن حساب كتلة المادة الناتجة عن التفاعل نظريا وذلك من معرفة كتل المواد التي دخلت في التفاعل فعلا، وفي هذا المثال نجد:



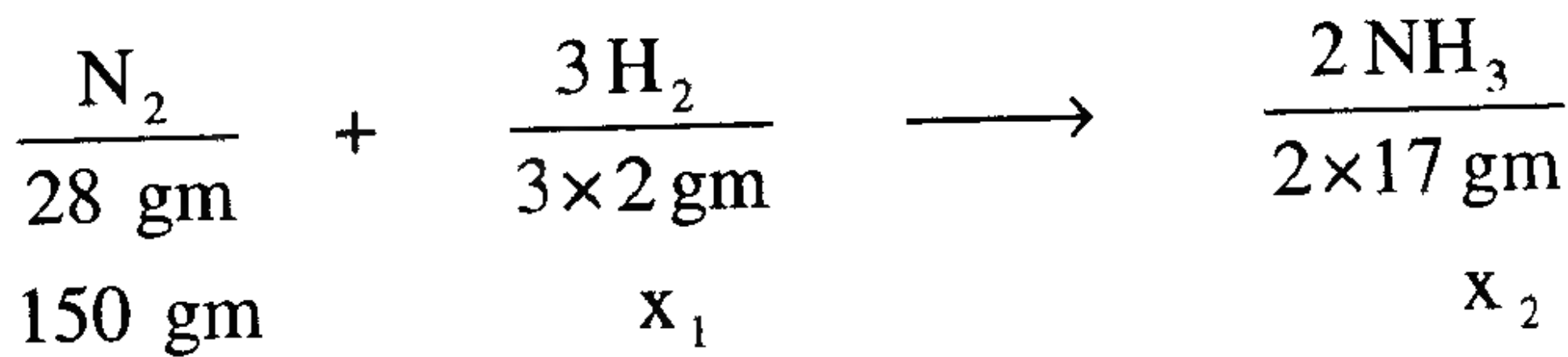
حاول حل هذا المثال بالطريقة الوزنية (ب) .

37- لدى خلط 150 جم من النيتروجين (N_2) مع 50 جم من الهيدروجين H_2 وفق التفاعل التالي ينتج 25 جم من غاز الأمونيا (NH_3 الشادر) .



عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة ثم احسب النسبة المئوية للإنتاجية .
الحل:

لاحظ من معادلة التفاعل أن كمية H_2 اللازمة للتفاعل أقل بكثير من كمية (N_2) (أقل من الربع) ولذلك فإن 150 جم من N_2 ستحتاج لأقل من ربعها H_2 لذلك فهي المحددة .



كتلة الهيدروجين اللازم للتفاعل مع 150 جم من النيتروجين .

$$x_1 = \frac{150 \times 3 \times 2}{28} = 32.14 \text{ gm}$$

من الواضح أن النيتروجين هو المادة المحددة وأن H_2 هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة في H_2 هو : $50 - 32.14 = 17.86 \text{ gm}$

$$x_2 = \frac{150 \times 2 \times 17}{28} = 182.14 \text{ gm}$$

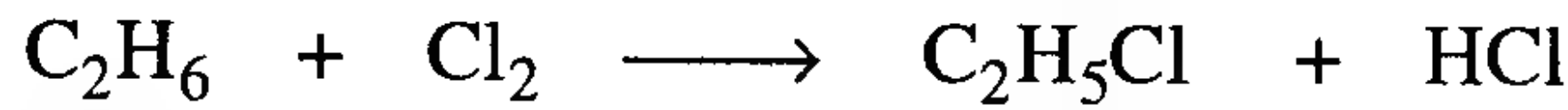
كتلة الناتج النظري من غاز الأمونيا

$$y = \frac{25}{182.14} \times 100 = 13.73 \%$$

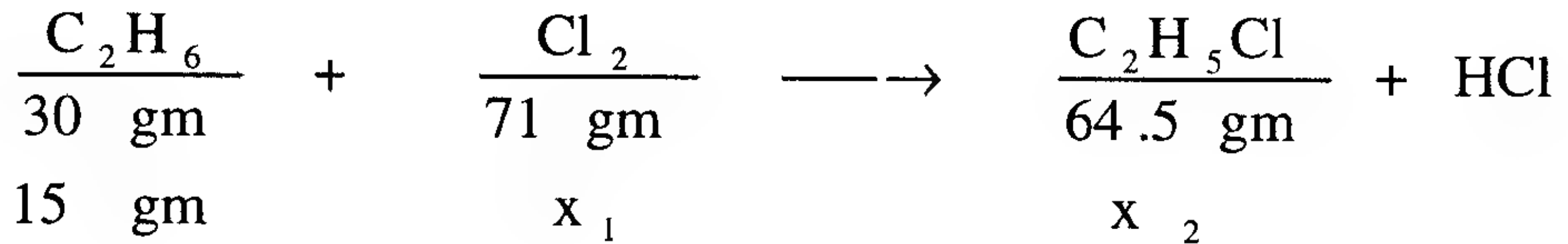
النسبة المئوية للإنتاجية

ونلاحظ أن هذه النسبة ليست قليلة لأنها نسبة مئوية لكل دورة بينما الغازات ($N_2 + H_2$) غير المتفاعلة تعود للتفاعل في دورات أخرى بحيث تصل نسبة الناتج أكثر من 90% .

38- لدى تفاعل 15 جم من الإيثان (C_2H_6) مع 40 جم من غاز الكلور (Cl_2) وفقا للتفاعل التالي ينتج 25 جم من كلوريد الإيثيل .



عين المادة المحددة والمادة الزائدة ومقدارها ثم احسب النسبة المئوية للإنتاجية .
الحل:



كتلة غاز الكلور اللازم للتفاعل مع 15gm من الإيثان هو:

$$x_1 = \frac{15 \times 71}{30} = 35.5 \text{ gm}$$

∴ واضح أن غاز الكلور هو الزائد وأن الإيثان هو المادة المحددة .

$$40 - 35.5 = 4.5 \text{ gm}$$

مقدار الزيادة

$$x_2 = \frac{15 \times 64.50}{30} = 32.25 \text{ gm}$$

كتلة كلوريد الإيثيل النظري الناتج

$$y = \frac{25}{32.25} \times 100 = 77.52 \%$$

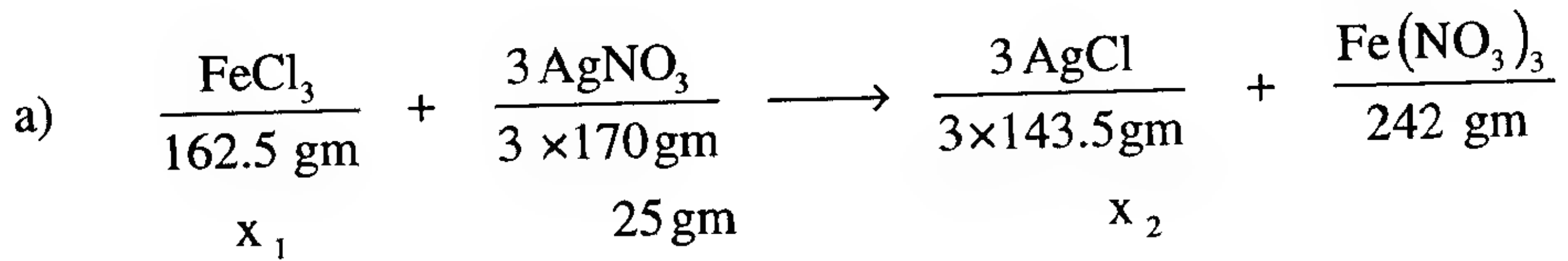
النسبة المئوية للإنتاجية

39- تتفاعل نترات الفضة (AgNO_3) مع كلوريد الحديدك (FeCl_3) وينتج كلوريد الفضة (AgCl) ونترات الحديدك ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$).
(a) اكتب معادلة التفاعل ثم وازنها .

(b) إذا مزج (25 gm) من AgNO_3 مع (45 gm) من FeCl_3 بين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

(c) احسب النسبة المئوية للإنتاجية لمادة AgCl ، إذا علمت أن الكمية الناتجة عن التفاعل هي (18.50 gm).

الحل:



$$\text{b) } x_1 = \frac{25 \times 162.5}{3 \times 170} = 7.965 \text{ gm} \quad \text{كتلة كلور الحديدك اللازم لتفاعل}$$

- مع 25 جم نترات فضة:

كتلة كلوريد الفضة الناتج عن التفاعل (نظريا):

$$x_2 = \frac{3 \times 143.5 \times 25}{3 \times 170} = 21.1 \text{ gm}$$

∴ من الواضح أن المادة المحددة هي نترات الفضة وأن الزائدة هي كلوريد الحديد.

الزيادة من كلوريد الحديدك هي $45 - 7.965 = 37.04 \text{ gm}$

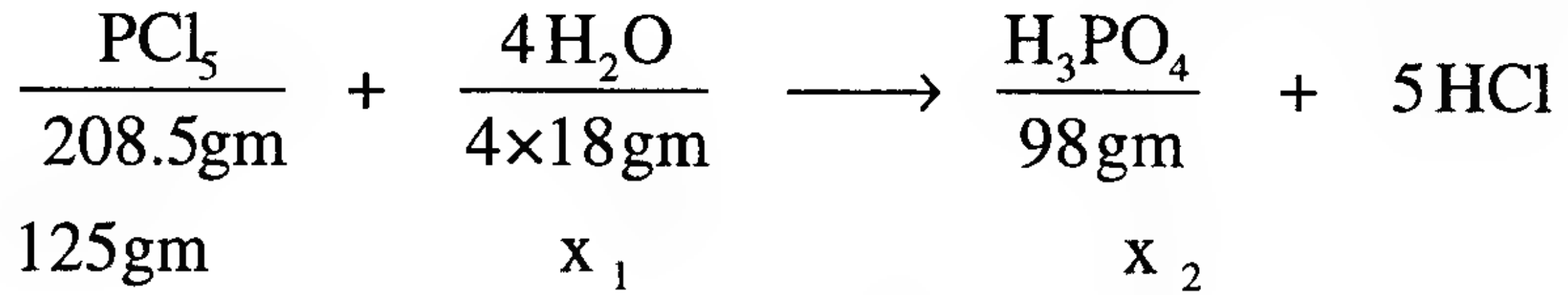
$$\text{c) } y = \frac{18.5}{21.10} \times 100 = 87.68 \% \quad \text{النسبة المئوية للإنتاجية}$$

- 40 - يتفاعل خامس كلوريد الفسفور (PCl_5) مع الماء (H_2O) فينتج حمض الفسفوريك (H_3PO_4) وكلوريد الهيدروجين (HCl). فإذا خلط (125 gm) من خامس كلوريد الفسفور مع (86.5 gm) من الماء ليعطي حمض الفسفوريك وكلوريد الهيدروجين . (a) اكتب ووازن معادلة التفاعل . (b) أوجد المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة بالجرام . (c) إذا كان الناتج الحقيقي من حمض الفسفوريك (50 gm) . أوجد النسبة المئوية للناتج من هذا المركب (الإنتاجية) .

الحل:

هناك طريقتان للحل

أولاً: طريقة الوزنية والكتلية



كتلة الماء اللازم للتفاعل مع 125gm من خامس كلوريد الفسفور

$$x_1 = \frac{125 \times 4 \times 18}{208.5} = 43.17 \text{ gm}$$

كتلة حامض الفسفوريك (نظرياً) الناتج عن التفاعل:

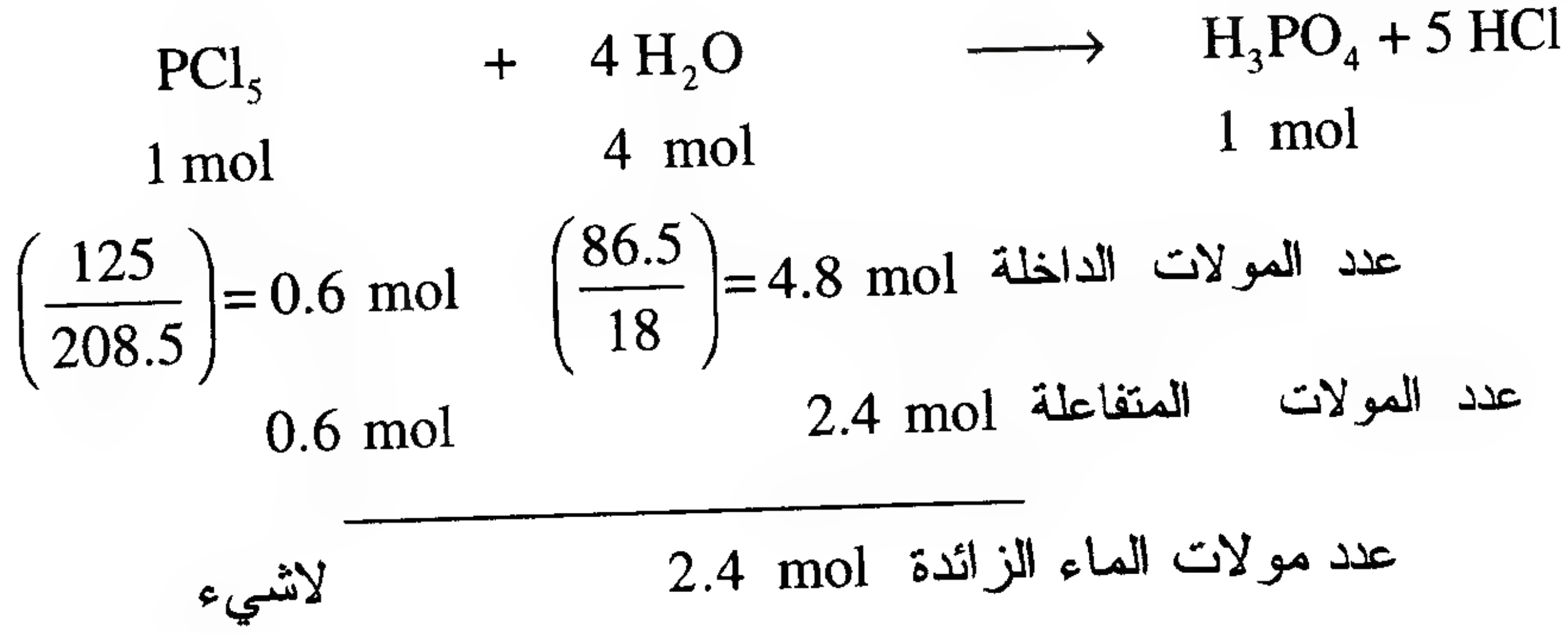
$$x_2 = \frac{125 \times 98}{208.5} = 58.75 \text{ gm}$$

∴ من الواضح أن خامس كلوريد الفسفور هو المادة المحددة وأن الماء هو المادة الزائدة .

مقدار الزيادة هو $86.5 - 43.17 = 43.33 \text{ gm}$

$$y = \frac{50}{58.75} \times 100 = 85.11 \% \quad \text{(c) النسبة المئوية للإنتاجية:}$$

ثانيا: طريقة المولية



واضح جدا أن الماء هو الزائد وأن خامس كلوريد الفسفور هو المادة المحددة .

مقدار الزيادة هو $2.4 - 4.8 = -2.4 \text{ mol}$ $\left(\frac{18 \text{ gm}}{\text{mol}}\right) (2.4 \text{ mol}) = 43.2 \text{ gm}$

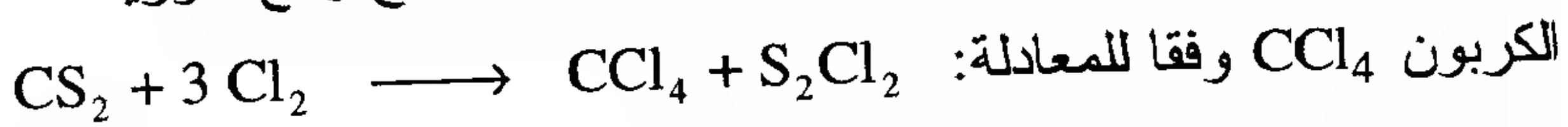
عدد مولات حامض الفسفوريك الناتج نظريا $x = \frac{0.6 \times 1}{1} = 0.6 \text{ mol}$

كتلة حمض الفسفوريك $(0.6 \text{ mol}) \left(98 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}\right) = 58.8 \text{ gm}$

النسبة المئوية للناتج النظري (y) $y = \frac{50}{58.8} \times 100 = 85.03$

41 - خليط يحتوي على (1.0 kg) من ثاني كبريتيد الكربون (CS_2) و (2 Kg)

من الكلور، عند مرور هذا الخليط عبر أنبوب ساخن ينتج رابع كلوريد



(a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .

(b) حدد كتلة CCl_4 الناتج فعليا عن التفاعل إذا كانت الإنتاجية لهذا

التفاعل % 70 .

CS_2	+	3Cl_2	\longrightarrow	CCl_4	+	S_2Cl_2
1mol		3mol		1mol		
عدد مولات المعادلة الموزونة			$\frac{1000}{76} = 13.16$	$\frac{2000}{71} = 28.17$		
المتفاعلة			9.39	عدد مولات المواد المتفاعلة		
			28.17	x_1		
من CS_2 زائدة			+3.77	صفر		

∴ المادة المحددة هي الكلور والزائدة هي ثاني كبريتيد الكربون

مقدار الزيادة 3.77 مول $286.52 = 76 \times 3.77 =$ جم

$$x_1 = \frac{28.17 \text{ mol} \times 1 \text{ mol}}{3 \text{ mol}} = 9.39 \text{ mol}$$

$$y \% = \frac{x_2}{9.39 \text{ mol}} \times 100 = 70 \quad \text{النسبة المئوية للإنتاجية}$$

كتلة الناتج الفعلي من رابع كلور الكربون:

$$x_2 = 6.573 \text{ mol} = (6.573 \text{ mol}) \times (154 \text{ gm/mol}) = 1012.4 \text{ gm}$$

42- مثال نموذجي (حساب الصيغة البسيطة والصيغة الجزيئية):

كربونات الباريوم، مسحوق أبيض يستخدم في صناعة الدهانات، والخزف

(ceramics)، وله التركيب التالي Ba: 69.58 % C , 6.09 % O , 24.32 %

ما هي أبسط صيغة له ؟

(الحل: 1) نفترض أن كتلة العينة (100 gm) ونحسب عدد مولات كل عنصر في

هذا المركب بالاستفادة من النسبة المئوية الوزنية وذلك بقسمة النسبة

الوزنية على الوزن الذري للعنصر:

$$(69.58 \text{ gm Ba}) \left(\frac{1 \text{ mol Ba}}{137.3 \text{ gm Ba}} \right) = 0.5068 \text{ mol Ba}$$

$$(6.090 \text{ gm C}) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{12 \text{ gm C}} \right) = 0.5075 \text{ mol C}$$

$$(24.32 \text{ gm O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ gm O}} \right) = 1.52 \text{ mol O}$$

(2) نكتب الصيغة ونبدل على عدد مولات كل عنصر برقم يقع إلى أسفل

ويمين رمز العنصر (كدليل): $\text{Ba}_{0.5068} \text{C}_{0.5075} \text{O}_{1.520}$

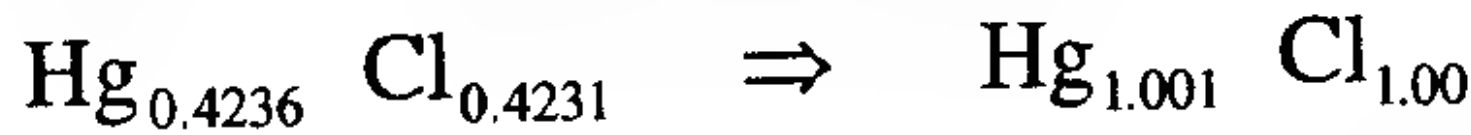
(3) نقسم على أصغر رقم نجد: $\text{Ba}_1 \text{C}_{1.001} \text{O}_{2.999}$

(4) إن أبسط صيغة هي إذن: $\text{Ba}_1 \text{C}_1 \text{O}_3$

43- الكالوميل (Calomel) مسحوق أبيض يستخدم لعلاج مرض السفلس، له التركيب التالي: 84.98% زئبق Hg و 15.02% كلور. ماهي أبسط صيغة ؟ .

$$(84.98 \text{ gm Hg}) \left(\frac{1 \text{ mol Hg}}{200.6 \text{ gm Hg}} \right) = 0.4836 \text{ mol Hg}$$

$$(15.02 \text{ gm Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35.50 \text{ g Cl}} \right) = 0.4231 \text{ gm Cl}$$



∴ أبسط صيغة هي HgCl

44- مثال نموذجي: مركب كيميائي تبين أنه يحتوي على الباريوم والكبريت والأكسجين فقط . تم تحليله بحرق عينة منه كتلتها (0.8778 gm) في درجة مرتفعة من الحرارة وفي زيادة من الهواء، وتحولت كل ذرات الباريوم إلى أكسيد الباريوم BaO كتلته (0.5771) جم، وكل ذرات الكبريت إلى غاز ثالث أكسيد الكبريت SO₃، كتلته (0.3012) جم . أوجد أبسط صيغة لهذا المركب [رتب رموز المركب من اليسار إلى اليمين وفق Ba . S . O] .

الحل:

(1) نحول كتلتي BaO و SO₃ من جرام إلى مول كما يلي:

$$(0.5771 \text{ gm Ba}) \left(\frac{1 \text{ mol BaO}}{153.33 \text{ gm BaO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ba}}{1 \text{ mol BaO}} \right) = 0.00376 \text{ mol Ba}$$

$$(0.3012 \text{ gm SO}_3) \left(\frac{1 \text{ mol SO}_3}{80 \text{ gm SO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol SO}_3} \right) = 0.00376 \text{ mol S}$$

(2) نحول من مول (S , Ba) إلى جرام (S , Ba) كما يلي:

$$(0.00376 \text{ mol Ba}) \left(\frac{137.33 \text{ gm Ba}}{1 \text{ mol Ba}} \right) = 0.5169 \text{ gm Ba}$$

$$(0.00376 \text{ mol S}) \left(\frac{32 \text{ gm S}}{1 \text{ mol S}} \right) = 0.12048 \text{ gm S}$$

(3) نحسب كتلة الأكسجين من الفرق بين كتلة العينة ومجموع كتلتي

$$(S , Ba) \text{ نجد: } 0.8778 \text{ gm} = \text{كتلة العينة}$$

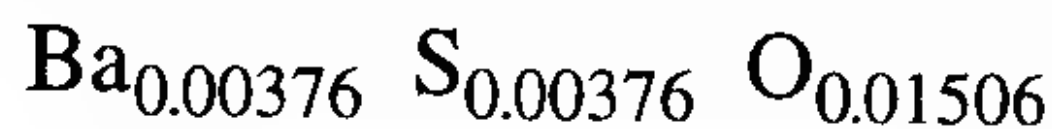
$$(Ba + S) \text{ كتلة} = 0.6368 \text{ gm}$$

$$\text{كتلة الأكسجين} = 0.2410 \text{ gm}$$

(4) نحول كتلة الأكسجين إلى مول، نجد:

$$(0.2410 \text{ gm O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ gm O}} \right) = 0.01506 \text{ mol O}$$

(5) نكتب الصيغة ونضع عدد مولات كل عنصر كدليل:



(6) نقسم على أصغر رقم، نجد: $Ba_1 S_1 O_{4.005}$

∴ أبسط صيغة هي: $BaSO_4$

45- مركب كيميائي تبين أنه يحوي 30 % نيتروجين و 70 % أكسجين .

ماهي صيغته الجزيئية إذا علمت أن كتلته الجزيئية $(90 \pm 2 \text{ amu})$ ؟

الحل:

$$(30 \text{ gm N}) \left(\frac{1 \text{ mol N}}{14 \text{ gm N}} \right) = 2.1429 \text{ mol N}$$

$$(70 \text{ gm O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ gm O}} \right) = 4.375 \text{ mol O}$$

∴ الصيغة هي: $N_{2.1429} O_{4.375}$

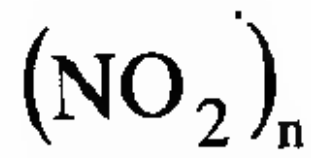
نقسم على أصغر رقم:



∴ أبسط صيغة:

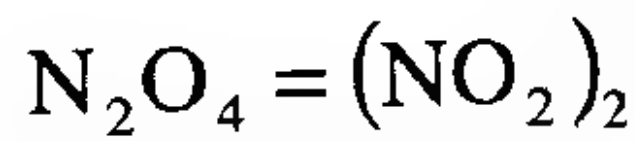
46 gm

وزن أبسط صيغته:



الصيغة الجزيئية:

$$n = \frac{(90 \pm 2)}{46} = \frac{92}{46} = 2.00$$



∴ الصيغة الجزيئية هي:

46- مركب يحتوي على السترنسيوم (Sr) والكبريت (S) والأكسجين (O) فقط .

كانت نسبة (Sr) 47.7 % و (S) 17.46 %، فإذا كان الوزن الجزيئي

لهذا المركب (184 gm/mol) . أوجد الصيغة الأولية (أبسط صيغة) والصيغة

الجزيئية لهذا المركب .

الحل:

النسبة المئوية للأكسجين $100 - (47.7 + 17.46) = 34.34$

$$(47.7 \text{ gm Sr}) \left(\frac{1 \text{ mol Sr}}{87.5 \text{ gm Sr}} \right) = 0.5451 \text{ mol Sr}$$

$$(17.46 \text{ gm S}) \left(\frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ gm S}} \right) = 0.5456 \text{ mol S}$$

$$(34.84 \text{ gm O}) \left(\frac{1 \text{ mol O}}{16 \text{ gm O}} \right) = 2.1775 \text{ mol O}$$

الصيغة الأولية هي : $\text{Sr}_{0.5451} \text{S}_{0.5456} \text{O}_{2.1775}$

تقسيم على أصغر رقم: $\text{Sr}_{1.00} \text{S}_{1.0009} \text{O}_{3.9947}$

أبسط صيغة هي : SrSO_4

وزن أبسط صيغة: 183.678

الصيغة الجزيئية: $(\text{SrSO}_4)_n$

$$n = \frac{184}{183.67} = 1.002 \approx 1.00$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: $\text{SrSO}_4 = (\text{SrSO}_4)$

47- مركبان كيميائيان يحتويان على عنصري الكلور والفسفور فقط، نسبة الكلور فيهما كما يلي:

المركب	Cl %	الوزن الجزيئي
(1)	77.5	137
(2)	85.0	208

(a) أوجد أبسط صيغته . (b) أوجد الصيغة الجزيئية لكل مركب .

(c) بين أن كتلة عنصري الكلور والفسفور في كل من المركبين تتفق مع قانون

النسب المتضاعفة

الحل:

المركب (1):

a) $P \% = 100 - 77.5 = 22.5$

$$(77.5 \text{ gm Cl}) \left(\frac{1 \text{ mol Cl}}{35.5 \text{ gm Cl}} \right) = 2.1831 \text{ mol Cl}$$

$$(22.5 \text{ gm P}) \left(\frac{1 \text{ mol P}}{30.97 \text{ gm P}} \right) = 0.7265 \text{ mol P}$$

(a) \therefore الصيغة الأولية هي: PCl_3 أو $\text{P}_{0.7265} \text{Cl}_{2.1831}$

\therefore أبسط صيغة هي PCl_3 ، وزن أبسط صيغة = 137.47 جرام

b) \therefore الصيغة الجزيئية هي $(\text{PCl}_3)_n$

$$n = \frac{137.47}{137} = 1.003 \approx 1.00$$

(b) الصيغة الجزيئية هي: PCl_3 وهو مركب ثالث كلور الفسفور .

وبنفس الطريقة نجد أن للمركب الثاني الصيغة الجزيئية التالية: PCl_5

(c) نجد أن كتلة الكلور المختلفة والتي تتحد مع كتلة ثابتة من الفسفور هي 1:3 و 1:5 وهي نسبة عددية بسيطة .

48- تزن عينة من مادة عضوية (1.2610 gm) وتحتوي على (0.624 gm) من الكربون، و (0.065 gm) من الهيدروجين و (0.364 gm) من النيتروجين و (0.208 gm) من الأكسجين فقط، فإذا كان وزنها الجزيئي (194 gm/mol) فأوجد صيغتها الجزيئية .

الحل:

الصيغة	C	H	N	O	
	0.624 gm	0.065 gm	0.364 gm	0.208 gm	(1) وزن العنصر
	$\frac{0.624}{12}$	$\frac{0.065}{1}$	$\frac{0.364}{14}$	$\frac{0.208}{16}$	(2) نحول إلى مول
	0.052	0.065	0.026	0.013	مول
	4.00	5.00	2.00	1.00	(3) نقسم على أصغر رقم
$C_4H_5N_2O_1$					(4) أبسط صيغة
97					(5) وزن أبسط صيغة
$(C_4H_5N_2O_1)_n$					(6) الصيغة الجزيئية
$n = \frac{194}{97} = 2$					(7) عدد التضاعف
					(8) الصيغة الجزيئية
	$C_8H_{10}N_4O_2 = (C_4H_5N_2O)_2$				

49- أحرقت عينة من مادة عضوية كتلتها (0.9214 gm) جم تحوي الهيدروجين والكربون فقط وجمعت نواتج الاحتراق (3.0806 gm من CO_2) و (0.7206 gm من H_2O). (a) احسب النسبة المئوية لمكونات هذه العينة .
(b) أوجد أبسط صيغته . (c) أوجد صيغتها الجزيئية إذا علمت أن وزنها الجزيئي هو: (92 gm/mol) . (d) حاول كتابة صيغتها البنائية .

الحل:

$$(3.0806 \text{ gm } CO_2) \left(\frac{1 \text{ mol } CO_2}{44 \text{ gm } CO_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol C}}{1 \text{ mol } CO_2} \right) \left(\frac{12 \text{ gm C}}{1 \text{ mol C}} \right) = 0.8402 \text{ gm C} \quad (a)$$

$$0.9214 - 0.8402 = 0.0812 \text{ gm H} \quad \text{كتلة الهيدروجين}$$

كما ويمكن حساب كتلة الهيدروجين بنفس طريقة حساب كتلة الكربون السابقة .

$$C \% = \frac{0.8402}{0.9214} \times 100 = 91.19$$

$$H \% = \frac{0.0812}{0.9214} \times 100 = 8.813$$

(b) إيجاد أبسط صيغة:

C	H
91.19 gm	8.813 gm
$\frac{91.19}{12} = 7.5992$	$\frac{8.813}{1} = 8.813$
$\frac{7.5992}{7.5992} = 1.00$	$\frac{8.813}{7.5992} = 1.159$

أبسط صيغة $C_{1.00} H_{1.159}$ ، وزن أبسط صيغة = 13.159

(c) الصيغة الجزيئية هي: $(C_{1.00} H_{1.159})_n$

$$n = \frac{92}{13.159} = 6.9914 \approx 7$$

∴ الصيغة الجزيئية هي: C_7H_8 $\approx C_7H_{8.11}$

وهو مركب التولوين $C_6H_5 - CH_3$

مسائل غير محلولة مع أجوبتها

(في المعادلة الكيميائية والحساب الكيميائي)

1-أوزن المعادلات التالية:

- (i) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 \longrightarrow \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaI}$
- (ii) $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{BaCl}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (iii) $\text{Na}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$
- (iv) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- (v) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (vi) $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (vii) $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{V}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- (viii) $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{BaSO}_4 + \text{HNO}_3$
- (ix) $(\text{NH}_4)_4\text{Cr}_2\text{O}_7 \longrightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_7$
- (x) $\text{Ca}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NH}_3$
- (xi) $\text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$
- (xii) $\text{Al}_2\text{S}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{S}$
- (xiii) $\text{NH}_3 + \text{F}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{F}_4 + \text{HF}$
- (xiv) $\text{PI}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HI} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- (xv) $\text{FeS}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$
- (xvi) $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (xvii) $\text{As}_4\text{O}_6 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{As}_2\text{O}_5 + \text{HI}$
- (xviii) $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{C} \longrightarrow \text{B}_4\text{C} + \text{CO}$
- (xix) $\text{Bi} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{Bi}_2\text{O}_3$

2- لديك التفاعل التالي:



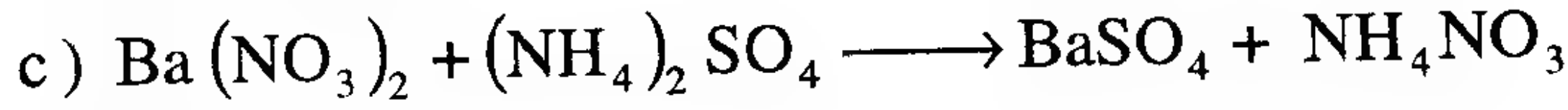
(a) كم ذرة Na يوجد في كل طرف من هذه المعادلة ؟

(b) كم ذرة كربون يوجد في طرفي المعادلة ؟

(c) كم ذرة O يوجد في كل طرف من المعادلة ؟

ج: 6 (a) . 3 (b) . 27 (c)

3- وازن المعادلات التالية:



4- عينة من الأمونيا كتلتها (34.0 gm)، تبين أنها تتركب من (6.0 gm) هيدروجين و (28.0 gm) من النيتروجين . وعينه من الهيدرازين كتلتها (32.0 gm) تبين أنها تتركب من (4.0 gm) هيدروجين و (28.0 gm) نيتروجين .

(a) من أجل 1.0 جرام من الهيدروجين احسب من المعطيات أعلاه النسبة الوزنية للهيدروجين إلى النيتروجين في كل مركب .

(b) بأخذ وزن ثابت من الهيدروجين (1.00 gm) في كل حالة بين أن نسبة وزن النيتروجين في كل من المركبين المذكورين أعلاه تتفق مع قانون النسب المتضاعفة .

ج: 0.21 g H / g N (b) 0.14 g H / g N

5- إذا أعطينا الكربون 12 كتلة نسبية مقدارها 24.0000 amu، فما هي الكتلة الذرية للهيدروجين نسبة إلى الكربون ؟

ج: 2.0158 amu

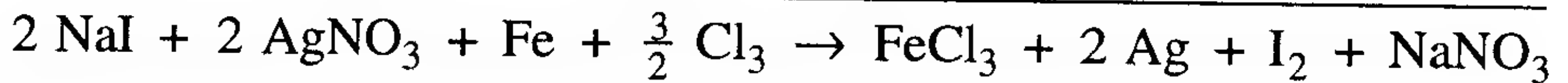
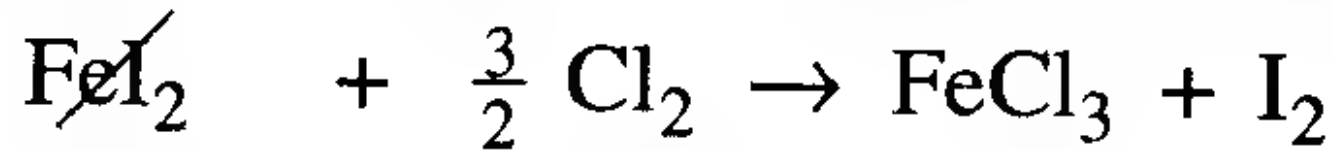
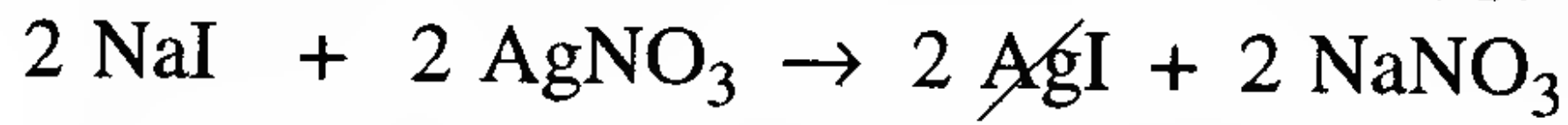
6- اكتب صيغة المركب الأيوني الذي يتרכب من الأزواج الأيونية التالية:
(تذكر بأن الأيون الموجب يوضع على اليسار أولاً) .

- | | |
|---------------------------------------|--|
| a) Cl^- , K^+ | d) NH_4^+ , Cl^- |
| b) Ca^{+2} , S^{-2} | e) Mg^{+2} , SO_4^{-2} |
| c) Na^+ , Br^- | f) Ca^{+2} , OH^- |

ج:

- | | |
|---------|---------------------------|
| a) KCl | d) NH_4Cl |
| b) CaS | e) Mg SO_4 |
| c) NaBr | f) Ca(OH)_2 |

7- ينتج اليود (I_2) تجارياً وفق الطريقة التالية من محلول ملحي يحوي NaI .



كم جراماً من نترات الفضة يلزم للحصول على جرام واحد من اليود ؟ .

ج: 1.34 جرام .

8- احسب كتلة الصيغة للمركبات التالية واكتب اسم المركب:

- a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ b) $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
d) NaOH e) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ f) $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

ج:

- a) 164 نترات الكالسيوم d) 40 هيدروكسيد الصوديوم
b) 262.9 فوسفات الماغنسيوم e) 60 اليوريا
c) 132 كبريتات الأمونيوم f) 342 السكروز

- 9- a) كم جزئيا وكم ذرة يوجد في (0.750 مول) من كربونات الأمونيوم ؟
b) كم مولا يوجد في (250 gm) من كبريتات الكالسيوم (الجبس) ؟
c) كم جراما من KNO_3 يتوجب إذابته في لتر من الماء لنحصل على محلول تركيزه (2 مول/لتر) ؟

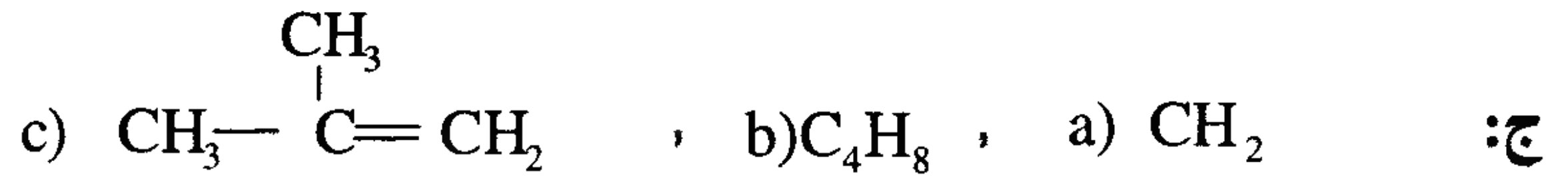
- ج: c) 202 gm b) 1.84 mol a) 4.52×10^{23}

10 - a) احسب النسبة المئوية للعناصر الداخلة في تركيب المركب التالي
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

b) احسب النسبة المئوية للعناصر المكونة لحمض الفسفوريك H_3PO_4

- ج: a) 21.2 % N , 6.06 % H , 24.24 % S , 48.48 % O
b) 3.06 % H , 31.63 % P , 65.31 % O

11- ايزوبوتلين (Isobutylene) مادة أولية في صناعة المطاط الصناعي . عينة من هذه المادة كتلتها (0.6481 gm) تبين أنها تحوي (0.555 gm) من الكربون والباقي هيدروجين . حدد وزنها الجزيئي فتبين أنه يساوي (57 جم/مول) .
(a) ما هي أبسط صيغته ؟ (b) ما هي صيغتها الجزيئية .
(c) اقترح صيغة بنائية لهذا المركب .



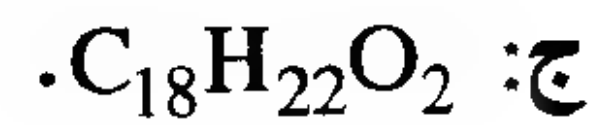
12- يتفاعل الصوديوم مع الأكسجين لتكوين بيروكسيد الصوديوم (Sodium peroxide) .
(a) ما هي أبسط صيغة للمركب إذا تكون من اتحاد (0.4681 gm) صوديوم مع (0.3258 gm) من الأكسجين ؟
(b) بناء على ماسبق، كم جراما من الصوديوم يتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين ؟
(c) يوجد أكسيد آخر للصوديوم يدعى أكسيد الصوديوم (Sodium oxide) استخدم جواب (b) فقط في حساب عدد الجرامات الممكنة من الصوديوم التي ترتبط مع (1.000 gm) من الأكسجين في أكسيد الصوديوم .
(d) عينة من أكسيد الصوديوم، تبين أن (1.145 gm) من الصوديوم تتحد مع (0.3983 gm) من الأكسجين فكم جراما من الصوديوم يمكن أن يتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين لينتج أكسيد الصوديوم .
(e) بمقارنة الأجوبة في (c) و (d) فهل ينطبق قانون النسب المتضاعفة في هذين المركبين ؟ وما نسبة كتلة الصوديوم في الأكسيدين التي تتحد مع (1.000 gm) من الأكسجين ؟
(f) أوجد أبسط صيغته للأكسيد الثاني .
ج: a) NaO b) 1.437 g Na

- c) some possible answers are إليك بعض الأجوبة الممكنة:
- 2.874 gm Na (from 2×1.437 gm Na)
4.311 gm Na (from 3×1.437 gm Na)
5.748 gm Na (from 4×1.437 gm Na)
0.7185 gm Na (from $\frac{1}{2} \times 1.437$ gm Na)
- d) 2.875 gm Na
- e) $\frac{1.437 \text{ gm Na} / 1.000 \text{ gm O in sodium peroxide}}{2.875 \text{ gm Na} / 1.000 \text{ gm O in sodium oxide}} = \frac{1}{2}$

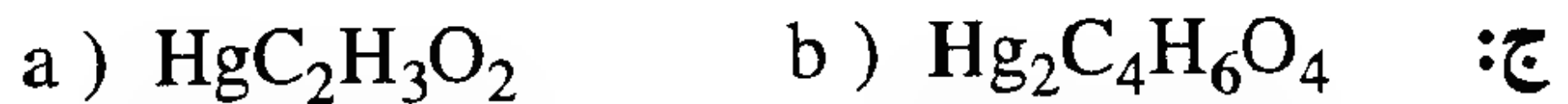
نعم، إن المركبين يوضحان قانون النسب المتضاعفة .



13- أنجزت أبحاث لتحديد هرمون جنسي، وجمع لهذه الغاية آلاف اللترات من بول نساء حوامل ومن ثم استخدمت لعزل أقل من جرام واحد من الهرمون . تبين بالتحليل الكيفي أن الهرمون يتركب من الكربون والهيدروجين والأكسجين، وعند حرق عينة منه كتلتها (6.853 mg) نتج (20.08 mg) من CO_2 و (5.023 mg) من H_2O . حدد الوزن الجزيئي للهرمون فوجد أنه يساوي (270) . ما هي صيغته الجزيئية ؟



14- مركب للزئبق كتلة صيغته (519 جرام/مول)، ويحوي % 77.26 من الزئبق (Hg) و (9.25 %) من الكربون و (1.17 %) من الهيدروجين والباقي أكسجين . a) أوجد أبسط صيغة للمركب . b) أوجد صيغته الجزيئية (رتب الذرات من اليسار وفق H , C , Hg , O) .



15- يتفاعل الزنك (Zn) والكبريت (S) لتكوين كبريتيد الزنك (ZnS) وفقا للتفاعل
الآتي :
$$\text{Zn} + \text{S} \longrightarrow \text{Zn S}$$

فإذا خلط (25.0 gm) من الزنك مع (30.0 gm) من الكبريت ونتاج (35.0 gm)
من كبريتيد الزنك .

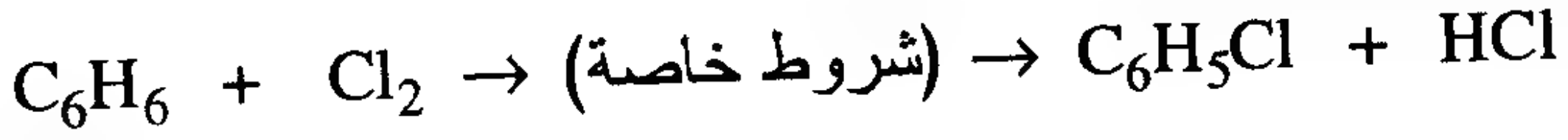
- (a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .
(b) احسب كتلة كبريتيد الزنك ZnS المتكون (نظريا) .
(c) احسب النسبة المئوية للإنتاجية كبريتيد الزنك .
- ج: (a) الزنك هو المادة المحددة والكبريت زائدة ويبقى 17.7 gm كبريت .
(b) 34.3 gm من ZnS . (c) 93.83 % .

16- كربونات الكالسيوم (CaCO_3) قادرة على إزالة غاز ثنائي أكسيد الكبريت
 SO_2 من الغازات المنصرفة من مداخن الأفران وفق التفاعل:
$$\text{CaCO}_3 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{CaSO}_3 + \text{CO}_2$$

وفي تجربة ما تم تعريض (2 55 gm) من CaCO_3 إلى (135 gm) من SO_2
بوجود زيادة من الكيماويات (المركبات) الأخرى اللازمة للتفاعل .
(a) عين المادة المحددة والزائدة ومقدار الزيادة .
(b) ماهي كمية CaSO_3 الناتجة (نظريا) ؟
(c) إذا نتج عن التفاعل (198 gm) فقط من CaSO_3 فما هي النسبة المئوية
للإنتاجية لمركب CaSO_3 ؟

- ج: (a) SO_2 هي المادة المحددة، و CaCO_3 الزائدة، مقدار الزيادة يساوي
44.06 gm . (b) 253.13 جرام (c) 78.22 % .

17- طلب أستاذ باحث من مساعده تحضير (100 gm) من كلور البنزين من تفاعل البنزين (C_6H_6) مع الكلور وأن يتوقع نسبة مئوية للإنتاجية مقدراها (65%) ماهي أقل كمية من البنزين التي تعطي (100 gm) من كلور البنزين علما أن معادلة التفاعل هي:



ج: 106.67 جرام

18- أذيت عينة كتلتها 1.85 gm لخليط من $CuCl_2$ ، $CuBr_2$ في الماء، وبعد التفاعل رشحت المادة الصلبة المتكونة والتي هي عبارة عن خليط من $AgBr$ و $AgCl$ وغسلت ثم جففت فوجد أن كتلتها تساوي 3.420gm. ما هي النسبة المئوية لمادة $CuBr_2$ في الخليط الأصلي ؟ .

ج: $\%CuBr_2 = 62.43\%$

19- عينة من مادة عضوية كتلتها 1.512 جرام أحرقت مع الأكسجين وأنتجت 4.62 جرام من ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، 2.268 جرام من الماء (H_2O) فإذا كان وزنها الجزيئي (72amu) .

- (i) أوجد الصيغة الجزيئية لهذه المادة .
- (ii) احسب النسبة المئوية لعناصر هذه المادة .

ج: (i) C_5H_{12}

(ii) $H=16.67$
 $C=83.33\%$

20- خليط من كلوريد الفضة (AgCl) وبرميد الفضة (AgBr) كتلته 4.0 جم وعدد مولاته 0.023 مول . احسب كتلة كل من مكونات الخليط .

ج: $\text{AgCl} = 1.045 \text{ gm}$ ، $\text{AgBr} = 2.955 \text{ gm}$

21- عينة من مركب تزن 2.0 جرام تحتوي على كربون وهيدروجين وكبريت S,H,C فقط تفاعلت مع الكلور (Cl_2) ونتاج 9.958 جم من CCl_4 (النتائج من اتحاد كل الكربون في العينة مع Cl_2) . عينة أخرى من نفس المركب كتلتها 4.0 جم تفاعلت أيضا مع الكلور (Cl_2) نتج عنها 6.62 جم من SCl_2 (النتائج من اتحاد الكبريت في العينة مع Cl_2) . أوجد الصيغة الأولية لهذا المركب .

ج: SC_2H_6

22- تم احراق 2.86 جم من خليط يحتوي ببيوتين C_4H_8 وبيوتان C_4H_{10} مع زيادة من الأكسجين وينتج من هذا الاحتراق 8.8 جم من CO_2 ، 4.14 جم من H_2O احسب كتلة كل من البيوتين والبيوتان في الخليط الأصلي .

ج: كتلة البيوتين = 1.12 جم وكتلة البيوتان = 1.74 جم

الباب الثالث

بنية الذرة - الوزن الذري

Structure of the atoms

Atomic weights

تعريف الذرة : هي عبارة عن جسيم متناهي في الصغر يحتوي على نواة وتكون معظم كتلة الذرة (massive nucleus) ، هذه النواة تحتوي على بروتونات موجبة الشحنة (P^+) ونيوترونات متعادلة الشحنة (n^0) ومن ثم فإن النواة موجبة الشحنة تتعادل مع إلكترونات (e^-) سالبة الشحنة التي تدور حول النواة بحيث إن الذرة متعادلة كهربائياً وشحنتها الإجمالية صفر .

وهذا التعريف يجمع تصور كل من رنرфорд (Rutherford) وبوهر (Bohr) وعلى أساسه وضع كل منهما نموذجاً للذرة . ونسمي مكونات الذرة أي كل من البروتونات والنيوترونات والإلكترونات بالجسيمات دون الذرية Subatomic particles .

الإلكترون (e^-) Electron

تأكد وجود الإلكترون في الذرة بناء على شواهد معملية (experimental evidences) من خلال تجارب أجراها (Plucker) بلوكر عام 1885 على أشعة المهبط (Cathode rays) وتحقق أن لها الخصائص التالية :

- 1- تتحرك في خط مستقيم بعيداً عن (المهبط Cathode) .
- 2- يمكن لهذه الأشعة أن تنحرف أو تنتهي عن مسارها بتأثير مجال كهربائي أو مغناطيسي باتجاه يدل على أن الجسيمات تحمل شحنة كهربائية سالبة . قاس العالم (Mellikan) ما بين (1909 - 1913) شحنة الإلكترون e^- بتجربته الخاصة بارتفاع وهبوط قطرات من الزيت مشحونة في وجود وغياب مجال كهربائي فوجد القيمة (كولوم $e = 1.6022 \times 10^{-19} C$) وحدد لها قيمة نسبية (-1) .

ويحدد كتلة الإلكترون من العلاقة بين شحنته ووزنه التي حددها

$$e / m = 1.7588 \times 10^8 \text{ C / gm} \quad (\text{Thomson}) \text{ عام (1897)}$$

$$\frac{1.6022 \times 10^{-19} \text{ C}}{m} = 1.7588 \times 10^8 \text{ C/gm}$$

$$m = 9.1096 \times 10^{-28} \text{ gm}$$

وهو يساوي تقريباً $\frac{1}{1837}$ من كتلة ذرة الهيدروجين .

البروتون P^+ (Proton) :

لاحظ جولدستين عام (1886) ظهور آثار ضوئية على السطح الداخلي لأنبوبة الكاثود خلف كاثود مثقوب . وهذا يدل على وجود أشعة موجبة تتحرك في الأنبوبة وجزء منها اخترق ثقب الكاثود وظهر على نهايتها . واعتماداً على الغاز المستخدم لتوهج الأنبوبة قبل تفريغها تمكن من الحصول على أصغر هذه الشحنات الموجبة عندما استخدم الهيدروجين في عملية التوهج .

هذا الجسيم له نسبة e/m تساوي $9.579 \times 10^4 \text{ C/gm}$ ، واتضح أن الشحنة المطلقة على هذا الجسيم هي نفس شحنة الإلكترون 1.6022×10^{-19} وحيث إنها موجبة فحدد لها القيمة النسبية $(+1)$.

النيوترون n^0 (Neutron) :

لاحظ رذرفورد أن قرابة نصف الكتلة النووية فقط يمكن تعديلها بالبروتونات وجّه هذا التناقض أنظار الباحثين للبحث عن حل لهذه المشكلة لا يخل بالتوازن الحاصل في الذرة من ناحية الشحنة حتى اكتشف شادويك (Chadwick) عام 1932 وجود جسيم ليس له شحنة وكتلته تساوي كتلة البروتون ويوجد داخل النواة وأطلق عليه اسم النيوترون (n^0) .

- أهم دوال الذرة : (أ) العدد الذري z (the atomic number) :

$$Z = P^+ = e^- \dots\dots\dots (1)$$

(ب) الوزن الذري A (the atomic mass) :

$$A = n^0 + P^+ \dots\dots\dots (2)$$

وتعتبر الدالة (A) هي الأهم في تحديد هوية الذرة ومن ثم تحدد فاعليتها وصفاتها الكيميائية وعليه يكون :

$$n = A - Z \dots\dots\dots (3)$$

- النظائر Isotopes :

حصل العالمان (Thomson & Aston) عام (1912 - 1913) عند دراسة تحديد النسبة (e/m) للأيونات الموجبة لغاز النيون (Ne) على نتائج غير متوقعة ولم يمكن تفسيرها إلا إذا اعتبرنا أن 91 % من الذرات لها وزن طبيعي و 9 % من الذرات أثقل من الوزن الطبيعي ، وقد أدى هذا الاكتشاف إلى الحقيقة التالية: إن ذرات العنصر الواحد يمكن أن تختلف كتلتها قليلاً عن بعضها البعض وقد سميت هذه الذرات المختلفة في الوزن " النظائر Isotopes " علماً أن لهذه الذرات الصفات الكيميائية نفسها ، إلا أن لها صفات إشعاعية مختلفة وأوزاناً ذرية مختلفة. وهذه الحقيقة أدت إلى تعديلين في نظرية دالتون (Dalton Atomic Theory) .

أدى اكتشاف النشاط الإشعاعي Radio activity إلى تعديل الافتراض الأول لدالتون وهو أن ذرات العنصر لا تتغير ، كما أدى إلى تعديل الافتراض الثاني وهو أن ذرات العنصر متساوية في الكتلة ، واتضح من ذلك أن ذرات بعض العناصر يكون لها نفس العدد الذري ولكن تختلف في أوزانها الذرية نظراً لوجود نظائر لهذه العناصر ، هذه النظائر تكون موجودة في كل عنصر بنسبة معينة تسمى الوفرة المئوية .

- حساب متوسط الوزن الذري للعنصر :

يمكن تعريف متوسط الوزن الذري لعنصر بأنه متوسط أوزان نظائره الطبيعية. ويعتبر مطياف الكتلة (mass spectrometer) أدق وسيلة لتعيين الأوزان الذرية للعناصر ولقد اتفق المكتب الدولي للقياسات عام (1961) على اعتبار ذرة الكربون ^{12}C هي " العيار Standard " لقياس الأوزان الذرية للعناصر واختيرت ذرة الكربون ووزنها (12 amu) وحدة وزنية ذرية (atomic mass unit) وتوزن ذرات العناصر بالنسبة لها وعليه فإن كتلة ذرة الهيدروجين أو وزن وحدة وزن ذرية (1 amu) يساوي $\frac{1}{12}$ من وزن ذرة الكربون ^{12}C .

فمثلاً نجد أن الوزن الذري للكربون في الجداول الدولية للأوزان الذرية 12.011 بينما وزن ذرة الكربون القياسية ^{12}C = 12 amu ، وهنا يجب أن نفرق بين الوزنين الأول 12 amu وهو وزن ذرة الكربون $^{12}_6\text{C}$ بينما الثاني هو الكربون الطبيعي الذي يحتوي على كمية قليلة من $^{13}_6\text{C}$ وكمية أقل بكثير من $^{14}_6\text{C}$ بالإضافة إلى $^{12}_6\text{C}$ بنسبة 98.892 % وعليه يكون متوسط الوزن الذري للكربون 12.011 amu وتسمى النسبة المئوية لتواجد النظير في العنصر بالوفرة الطبيعية (Natural Abundance) NA وبتقسيمها على 100 نحصل على الوفرة الجزئية x (fractional abundance) ، إذاً يكون :

$$x = \frac{\text{NA}}{100} \dots\dots\dots (4)$$

ومن ثم فإن مجموع الوفرة الجزئية لنظائر أي عنصر تساوي الواحد :

$$\sum x_i = 1.00 \dots\dots\dots (5)$$

وعليه يكون متوسط الوزن الذري لأي عنصر \bar{m} مساوياً .

$$\bar{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3 + \dots\dots\dots (6)$$

حيث :

$m_1 \times x_1$ = مساهمة كتلة النظير الأول في متوسط الوزن الذري .

$m_2 \times x_2$ = مساهمة كتلة النظير الثاني في متوسط الوزن الذري .

وهكذا

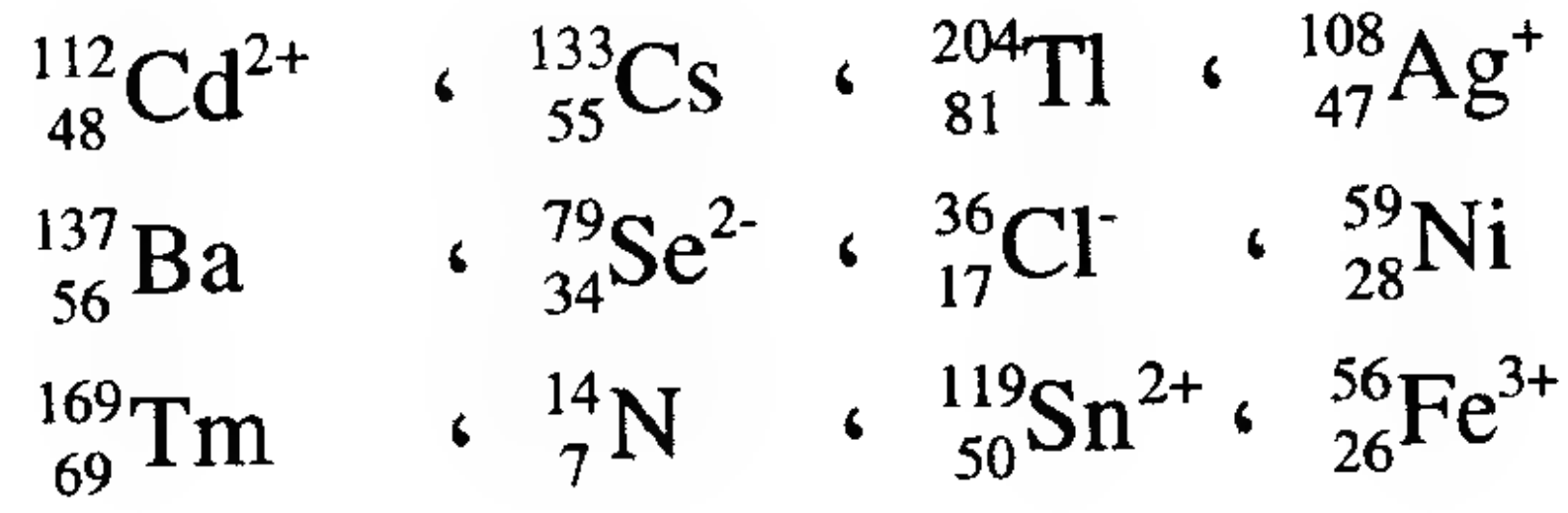
نذكر على سبيل المثال عنصر البوتاسيوم الذي له نظيران رئيسيان ، الأول يمثل 93.10 % من الذرات وكتلة (38.9637 amu) ، والثاني يمثل 6.88 % وكتلة (40.974 amu) وقد تم تحديد نظير ثالث نادر جداً (39.974 amu) ووفرته الطبيعية تساوي 0.001 % .

وعليه يكون الوزن الذري الوسطي للبوتاسيوم هو :

$$\begin{aligned}\bar{m} &= 38.9637 \times 0.9310 + 40.974 \times 0.0688 + 39.974 \times 0.00001 \\ &= 36.2752 + 2.8190 + 3.997 \times 10^{-4} \\ &= 39.0946 \text{ amu}\end{aligned}$$

مسائل محلولة حول بنية الذرة

1 - ماهي أعداد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في كل من العناصر التالية ؟



الحل :

$$A = P^{+} + n^{\circ}$$

$$\text{Cd}^{2+} \quad Z = 48 \longrightarrow P^{+} = 48$$

$$e^{-} = 40$$

$$n^{\circ} = A - P^{+} = 112 - 48 = 64$$

$$\text{Cs} \quad Z = 55 \longrightarrow P^{+} = 55$$

$$e^{-} = 55$$

$$n^{\circ} = 133 - 55 = 78$$

$$\text{Tl} \quad Z = 81 \longrightarrow P^{+} = 81$$

$$e^{-} = 81$$

$$n^{\circ} = 204 - 81 = 123$$

$$\text{Ag}^{+} \quad Z = 47 \longrightarrow P^{+} = 47$$

$$e^{-} = 46$$

$$n^{\circ} = 108 - 47 = 61$$

$${}^{137}_{56}\text{Ba} \quad Z = 56 \longrightarrow P^{+} = 56$$

$$e^{-} = 56$$

$$n^{\circ} = 137 - 56 = 81$$

$$\begin{aligned} {}^{79}_{34}\text{Se}^{2-} \quad Z = 34 &\longrightarrow P^+ = 34 \\ e^- &= 36 \\ n^0 &= 79 - 34 = 45 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{36}_{17}\text{Cl}^- \quad Z = 17 &\longrightarrow P^+ = 17 \\ e^- &= 18 \\ n^0 &= 36 - 17 = 19 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{59}_{28}\text{Ni} \quad Z = 28 &\longrightarrow P^+ = 28 \\ e^- &= 28 \\ n^0 &= 59 - 28 = 31 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{169}_{69}\text{Tm} \quad Z = 69 &\longrightarrow P^+ = 69 \\ e^- &= 69 \\ n^0 &= 169 - 69 = 100 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{14}_7\text{N} \quad Z = 7 &\longrightarrow P^+ = 7 \\ e^- &= 7 \\ n^0 &= 14 - 7 = 7 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{119}_{50}\text{Sn}^{2+} \quad Z = 50 &\longrightarrow P^+ = 50 \\ e^- &= 48 \\ n^0 &= 119 - 50 = 69 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} {}^{56}_{26}\text{Fe}^{3+} \quad Z = 26 &\longrightarrow P^+ = 26 \\ e^- &= 23 \\ n^0 &= 56 - 26 = 30 \end{aligned}$$

2 - يحتوي عنصر النيون (Ne) على ثلاثة نظائر كتلتها هي :

(21.99 . 20.99 . 19.99 amu) ووفرتها الطبيعية هي على التوالي

(90.92 % , 0.25 % , 8.83 %). احسب متوسط الوزن الذري للنيون .

الحل :

$$\bar{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3$$

$$= 19.99 \times 0.9092 + 20.99 \times 0.0025 + 21.99 \times 0.0883$$

$$= 18.1749 + 0.0525 + 1.9217 = 20.169 \text{ amu}$$

3 تساوي كتلة النظائر الطبيعية لعنصر البورون (B) (10.0129 & 11.0093 amu) وتبلغ النسبة المئوية للوفرة (80.3% & 19.7%) على التوالي . احسب الوزن الذري الوسطي للبورون .
الحل :

$$\bar{m} = 10.0129 (0.197) + 11.0093 (0.803)$$
$$= 1.9725413 + 8.8404679 = 10.813 \text{ amu/atom}$$

4 - يوجد نظيران طبيعيان للنحاس هما ^{63}Cu و ^{65}Cu وتساوي كتلتها (62.9296 amu & 64.9278 amu) على التوالي . ويساوي الوزن الذري للنحاس (63.546 amu) . احسب النسبة المئوية لكل نظير في قطعة من النحاس .
الحل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير ^{63}Cu x فتكون الوفرة الجزئية للنظير الآخر ^{65}Cu مساوية (1 - x) ومنه نجد :

$$62.9296 (x) + 64.9278 (1-x) = 63.546$$
$$62.9296 \times x + 64.9278 - 64.9278 \times x = 63.546$$
$$- 1.9982 \times x = - 1.3818$$

$$x = 0.69152$$

وهي نسبة تواجد النظير ^{63}Cu (69.152 %) ونسبة تواجد النظير ^{65}Cu تساوي (30.848 %).

5- يوجد الحديد في صورة أربعة نظائر ، كتلة كل من النظائر الثلاثة الأولى هي amu (55.93 ، 56.93 ، 57.93) والنسبة المئوية لوفرتها هي على التوالي: 91.68% ، 2.17% ، 0.31% . فإذا كان متوسط الوزن الذري للحديد هو 55.85 amu . فما هي النسبة المئوية لوفرة النظير الرابع؟ وماهي كتلته ؟

الحل :

النسبة المئوية لوفرة النظير الرابع x هي :

$$x = 100 - (91.68 + 2.17 + 0.31) = 5.84 \%$$

ومتوسط الوزن الذري للحديد يساوي :

$$\begin{aligned} \bar{m}_{Fe} &= m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2 + m_3 \times x_3 + m_4 \times x_4 \\ 55.85 &= 55.93 \times (0.9168) + 56.93 \times (0.0217) + \\ &\quad 57.93 \times (0.0031) + m_4 \times (0.0584) \\ &= 51.2766 + 1.2354 + 0.1796 + m_4 \times (0.0584) \\ m_4 &= \frac{55.85 - (51.2766 + 1.2354 + 0.1796)}{0.0585} \\ &= \frac{3.1584}{0.0585} = 53.9897 \end{aligned}$$

6 - يوجد عنصر المغنيسيوم الطبيعي في صورة ثلاثة نظائر ، أوزانها (23.99 , 24.99 , 25.99 amu) ، فإذا كانت الوفرة الطبيعية لأخف هذه النظائر (78.6 %) ومتوسط الوزن الذري للمغنيسيوم (24.30 amu) ، احسب النسبة المئوية للوفرة الطبيعية للنظيرين الآخرين.

الحل : الكثرة الجزئية للنظيرين الآخرين $1.0 - 0.786 = 0.214$

نفرض أن الوفرة الطبيعية للنظير الثاني ذي الوزن (24.99) هي x فيكون :

الوفرة الجزئية للنظير الأول ذي الوزن (23.99) هي 0.786

الوفرة الجزئية للنظير الثاني ذي الوزن (24.99) هي x

∴ الوفرة الجزئية للنظير الثالث ذي الوزن (25.99) هي $0.214 - x$

الحل :

نمض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول هي x فتكون للثاني $(1-x)$ ومنه نجد :

$$\bar{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2$$

$$35.453 = 34.96885 \times x + 36.96590 (1-x)$$

$$= 34.96885 x + 36.96590 - 36.96590 x$$

$$1.5129 = 1.99705 x$$

$$x = 0.7576$$

الوفرة الجزئية للنظير ^{35}Cl هي 0.7576 والطبيعية هي 75.76 % .

الوفرة الجزئية للنظير ^{37}Cl هي 0.2424 والطبيعية هي 24.24 % .

9 - الفضة الطبيعية مزيج من النظير ^{107}Ag ذي الكتلة الذرية 106.9041 amu والنظير ^{109}Ag ذي الكتلة الذرية 108.9047 amu ومتوسط الوزن الذري للفضة هو (107.868 amu) . ماهي الوفرة الطبيعية لكل من النظيرين ؟ .

الحل :

نفرض أن الوفرة الجزئية للنظير الأول هي x فتكون للثاني $(1-x)$ ونجد :

$$\bar{m} = m_1 \times x_1 + m_2 \times x_2$$

$$107.868 = 106.9041 \times x + 108.9047 (1-x)$$

$$\therefore 2.000x = 1.0367$$

$$x = 0.51819 = 0.5182$$

الوفرة الجزئية للنظير ^{107}Ag تساوي 0.51819 والطبيعية هي 51.82 % .

الوفرة الجزئية للنظير ^{109}Ag تساوي 0.4818 والطبيعية هي 48.18 % .

مسائل غير محلولة حول بنية الذرة

1- هل بإمكانك أن تعلق سبب كون الأوزان الذرية لبعض العناصر (مثل Cu، Cl) بعيدة عن كونها أعداداً صحيحة ؟ .

2- لماذا تركت فراغات في جدول مندلييف الدوري ؟

3- أي من العناصر التالية عناصر انتقالية ؟ .

Al . Ag . w . As . Ru . Sr

4- أي العناصر تؤلف العناصر الانتقالية الداخلية ؟ .

5- أي من هذه العناصر هالوجيني Na . Ca . Fe . F . As ؟ .

6- أي من هذه العناصر يعتبر من فلزات الأتربة النادرة ؟ .

Se . Ne . Ba . B . Cu

7- اختر الذرة الأكبر حجماً : As . Sn . Sd . Ge .

8- اختر الجسيم الأكبر حجماً من كل زوج .

(أ) S أو Se (ب) C أو N (ج) Fe^{+2} أو Fe^{+3}

(د) S أو S^{-2} (هـ) O^{+} أو O^{-} .

9- اختر الجسيم ذا طاقة التأين الأعلى :

(أ) Li أو Be (ب) C أو N (ج) S أو S^{+}

(د) Be أو B (هـ) N أو O (و) Na^{+} أو Mg

(ح) Ne أو Na .

10- الأكسجين والكبريت يقعان في المجموعة السادسة ، إلا أن تكافؤ الكبريت

يصل إلى 6 في حين أن تكافؤ الأكسجين لا يتعدى 2.0 علل ذلك .

11- اختر الذرة الأكبر من بين الذرات التالية : S6 . Sn . As . Ge .

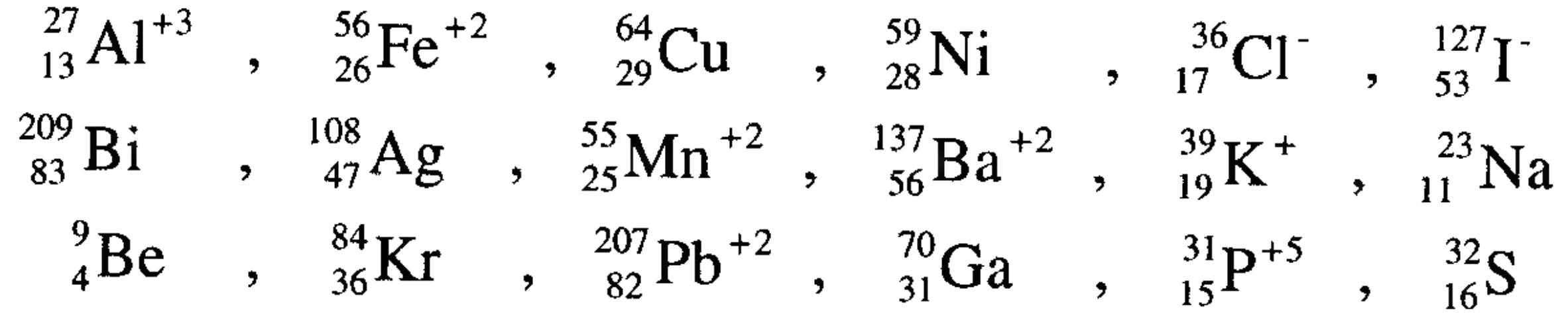
12- رتب ما يلي حسب تزايد الحجم . Ne ، O^{-2} ، F^{-} ، Na^{+} ، Mg^{+2} ، N^{-3} .

13- اختر الذرة ذات طاقة التأين الأكبر من كل زوج .

(أ) B أو C (ب) O أو S (ج) Cl أو As

14- لماذا تكون طاقة تأين الإلكترون الثاني دائماً أكبر من طاقة تأين الإلكترون الأول ؟

15- ماهي أعداد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في كل من العناصر (الفلزات) التالية ؟

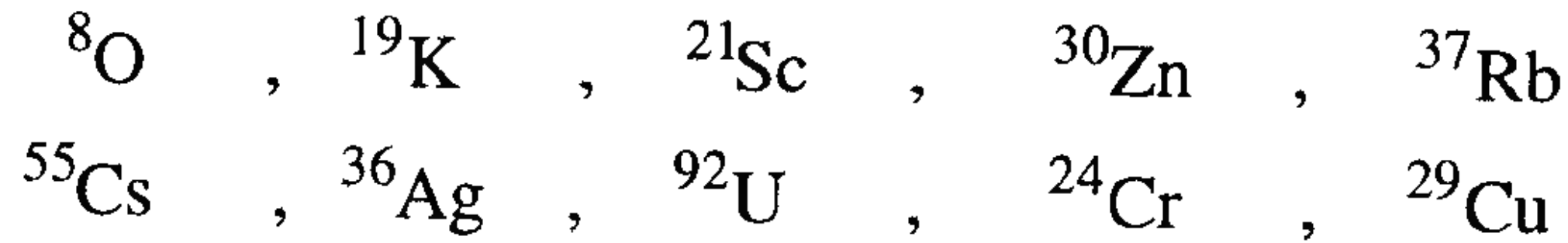


16- يوجد الكبريت في صورة أربعة نظائر كتلتها على الترتيب هي :
(31.972 amu , 32.971 , 33.968 , 35.967) ووفرتها الطبيعية هي
(95.0 % , 0.76 % , 4.22 % , 0.01 %) بالترتيب نفسه احسب الوزن
الذري الوسطي للكبريت .

ج : 32.06 amu .

17- يحتوي الجاليوم على نظيرين ${}^{71}\text{Ga}$ & ${}^{69}\text{Ga}$ كتلهم 68.9256 amu و 70.9247 بالترتيب نفسه ، فإذا علمت أن متوسط الوزن الذري للجاليوم 69.72amu ، احسب الوفرة الطبيعية لكل منهم .
ج : ${}^{71}\text{Ga}$ 40 % ; ${}^{69}\text{Ga}$ 60 % .

18 - ماهو الترتيب الإلكتروني للعناصر التالية ؟



19- يوجد للنيتروجين نظيران طبيعيان ، كتلة الأول ${}^{14}_7\text{N}$ (14.0031 amu) والثاني ${}^{15}_7\text{N}$ (15.0001 amu) ، فإذا كان متوسط الوزن الذري للنيتروجين 14.007 فاحسب الوفرة الطبيعية (أو النسبة المئوية لانتشار) النيتروجين ${}^{15}_7\text{N}$ في الطبيعة .

ج : ${}^{15}_7\text{N} = 0.36 \%$

- 20- يوجد الكبريت الطبيعي في صورة أربعة نظائر ، كتلة كل منها (31.972 ، 32.971 ، 33.468 ، 35.967 amu) ، فإذا كانت الوفرة الطبيعية لأخف هذه النظائر ^{31}S (95.01%) ولأثقلها ^{35}S (0.01%) .
احسب الوفرة الطبيعية للنظيرين الآخرين ^{32}S ، ^{33}S .
ج : $^{32}\text{S} = 0.76\%$ ، $^{33}\text{S} = 4.22\%$.

21- أكمل الفراغات الآتية

العنصر	Z	A	P ⁺	n	e ⁻
P	15	31	-----	-----	-----
Ti	-----	48	22	-----	-----
-----	37	85	-----	-----	-----
Hg	-----	-----	-----	122	80
Ce	-----	140	-----	82	-----
F ⁺³	-----	-----	-----	30	-----
-----	35	-----	-----	45	36
K	19	41	-----	-----	-----
Mm	25	55	-----	-----	-----
-----	40	90	-----	-----	-----
Pb	-----	-----	-----	126	82
Xe	-----	132	-----	78	-----
Se ⁼	-----	-----	-----	46	-----
Cd ⁺²	48	-----	-----	66	46

الباب الرابع

النظرية الإلكترونية الحديثة

MODERN ELECTRONIC THEORY

مقدمة

كانت الفكرة السائدة التي تقول بأن الفرق بين المادة والطاقة الإشعاعية هي أن الطاقة الإشعاعية ليس لها كتلة وأنها تنتقل في توزيع موجي حتى جاء العالم بلانك Plank الذي أعلن أن الطاقة الإشعاعية كماتة Quantization of Radiant Energy . واتضح بعد ذلك نتيجة لتجارب عديدة أن الإشعاع يمكن أن يحمل الظاهرتين معاً وهما الظاهرة الجسيمية والظاهرة الموجية، وبعد ذلك في عام 1924 اقترح العالم دي بروجلي De Broglie أن المادة مثل الضوء لها ظاهرتان كجسيم Photon وكحركة موجية Wave، وأضاف أن الجسيم المتحرك له خصائص موجية . وجسم الصفات الموجية لجسم في حالة حركة في الصيغة التالية:

$$\lambda = h / p \dots\dots\dots (1)$$

حيث λ - طول موجة الحركة الموجية .

h - ثابت بلانك . p - كمية الحركة .

وعلى ذلك فإن كمية الحركة momeutum لجسم يتحرك هي:

$$p = m \cdot v \dots\dots\dots (2)$$

حيث m = كتلة الجسم، v = سرعته .

من معادلة De Brogli نرى أن طول الموجة يتناسب عكساً مع كمية الحركة فمن أجل جسيم كبير مثل كرة السلة تكون p كبيرة جداً وقيمة λ ومن ثم صغيرة حوالي (10^{-25} nm) ويعتبر طول الموجة قيمة ضئيلة لا اعتبار لها .

ولكن في حالة إلكترون يتحرك بسرعة فإن قيمة p صغيرة جداً لدرجة تكون فيه قيمة λ عالية وكمية لها اعتبارها تتراوح قيمتها ما بين $(1-100 \text{ nm})$

وهذه القيمة يمكن تمثيلها وتحديد لها عملياً . وتلا ذلك مبدأ هايزنبرج لعدم الدقة The Heisenberg Uncertainty Principle حيث توصل العالم هايزنبرج إلى معادلة رياضية توضح مبدأه وهو أنه لا يمكن عملياً قياس طاقة ومكان جسم بدقة في حالة حركة ولجسيم صغير مثل الإلكترون وإن عدم الدقة مهم جداً وعليه وضع هايزنبرج المعادلة:

$$(\Delta p) (\Delta x) \geq h$$

أي أن حاصل ضرب عدم الدقة في تغير كمية الحركة Δp وفي تغير المكان Δx يجب أن يكون مساوياً أو أكثر قليلاً لثابت بلانك .
أي أنه لو حددنا بدقة Δp فسيكون حتماً تحديد المكان (Δx) أقل دقة .

الوصف الكوانتمي الميكانيكي للإلكترونات الذرة:

The Quautum Mechanical Description Of Electrons in Atoms :

إن الطبيعة الموجية للإلكترون تصف الفراغ أو المكان الذي يكون فيه تواجد الإلكترون أكثر احتمالاً، هذا المكان أو السدالة الموجية ذاتها أو الكثافة الإلكترونية الأكثر احتمالاً The Most Probable Electron Density تسمى المدار (الفلك)، وعليه فلتحديد مكان تواجد الإلكترون حول النواة نحتاج إلى أربعة أرقام رئيسية كوانتمية Four principle quautum numbers هي ms, ml, l, n .

حيث n - تمثل المستوى الرئيسي للطاقة .

l - تمثل المستوى الفرعي للطاقة .

ml - تمثل المدار .

ms - تمثل اتجاه حركة الإلكترون المغزلية في المدار .

1- الرقم الرئيسي الكوانتمي الأول: (n)

يبين هذا الرقم المستوى الرئيسي للطاقة الذي يتواجد فيه الإلكترون ويأخذ القيم $n = 1, 2, 3, 4, ..$ ، وكلما كبرت قيمة n كبر حجم المدار الذي يحتله الإلكترون.

2- الرقم الرئيسي الكوانتمي الثاني: (ℓ)

يبين هذا الرقم المستوى الفرعي للطاقة الذي يتواجد فيه الإلكترون ويحدد أيضاً شكل المدار في المستوى الفرعي للطاقة . وتعتمد قيم ℓ على قيم n ودائماً تأخذ القيم من (صفر $\leftarrow n - 1$)، فمثلاً إذا كانت قيمة $n = 1$ تكون قيمة ℓ هي الصفر (0) وهذا يدل على أن هناك مستوى فرعياً واحداً (1 S) في المستوى الرئيسي للطاقة ($n = 1$) أما إذا كانت قيمة $n = 2$ ، يكون عندها للرقم الرئيسي الثاني ℓ قيمتان هما (0 , 1)، وهذا يدل على أن هناك مستويين فرعيين للطاقة هما 2 S و 2 P وأيضاً المدارات المرافقة لهما S, P_x, P_y, P_z .

أما إذا كانت قيمة $n = 3$ عندها يكون للرقم الرئيسي الثاني ℓ ثلاث قيم هي: (0 , 1 , 2) وهذا يدل على وجود ثلاثة مستويات فرعية هي (S , P , d) ولكل منهما مداراته المرافقة $S(S), P(P_x, P_y, P_z)$ ، وللمدار d خمسة مدارات مرافقة، أما إذا كانت قيمة $n = 4$ عندها يكون الرقم الرئيسي أربع قيم هي (S , P , d , f) : ولكل منهم مداراته المرافقة .

3- الرقم الرئيسي الكوانتمي الثالث: m_ℓ

يبين هذا الرقم المدار الذي يحتله الإلكترون في المستوى الفرعي للطاقة وتعتمد قيم m_ℓ على قيم ℓ وهي تتراوح ما بين $(-\ell \rightarrow +\ell)$ أي أن مجموع قيم m_ℓ هي $(2\ell + 1)$ ، ونسوق بعض الأمثلة:

(أ) المستوى الفرعي S فيه $\ell = 0$ وعليه تكون قيمة $m_\ell = 0$ ويكون المدار من النوع S .

(ب) المستوى الفرعي P حيث $\ell = 1$ وتكون قيم m_ℓ $(-\ell \rightarrow +\ell)$ أي أن قيمه هي (-1 , 0 , +1) وتمثل بالمدارات P_x, P_y, P_z .

(جـ) المستوى الفرعي d تكون قيمة $\ell = 2$ وعليه تكون قيم العدد الرئيسي الثالث m_ℓ هي (-2 , -1 , 0 , +1 , +2) وهي تمثل خمسة مدارات في المستوى الفرعي d .

(د) المستوى الفرعي f تكون فيه قيمة $\ell = 3$ وعليه نرى أن قيم m_ℓ تنحصر بين (-3 \rightarrow +3) ومجموع القيم هو $(2\ell + 1) = 7$ وهي

(-3 , -2 , -1 , 0 , +1 , +2 , +3) وتمثل سبعة مدارات في المستوى الفرعي f

4- الرقم الرئيسي الكوانتمي الرابع: m_s

ويبين هذا الرقم الحركة المغزلية للإلكترون أو الاتجاهين الذين يسلكهما الإلكترون في المجال المغناطيسي (مواز له أو عكس جهة المجال المغناطيسي) ،
ولذلك يسمى هذا الرقم بالرقم الكوانتمي المغزلي Spin Quantum Number
ويمكن أن يكون له قيمتان فقط $(+\frac{1}{2} \& -\frac{1}{2})$.

وحيث إنه في دراستنا للتوزيع الإلكتروني لاحظنا أن هذا التوزيع اقتصر على المستويات الرئيسية والفرعية للطاقة ولم يظهر فيه أماكن تواجد الإلكترون في المدارات وإذا أخذنا في اعتبارنا القواعد التي وضعها بولي Pouli وهوند Hund يمكن أن نضع تصوراً كاملاً للتوزيع الإلكتروني يظهر فيه مكان تواجد الإلكترون في المستوى الرئيسي (n) والفرعي (ℓ) والمدار (m_ℓ) وحركة الإلكترون المغزلية (m_s) ، أي ما يسمى بالمخطط المداري (The Orbital Diagram) .

ترتيب الإلكترونات حول النواة:

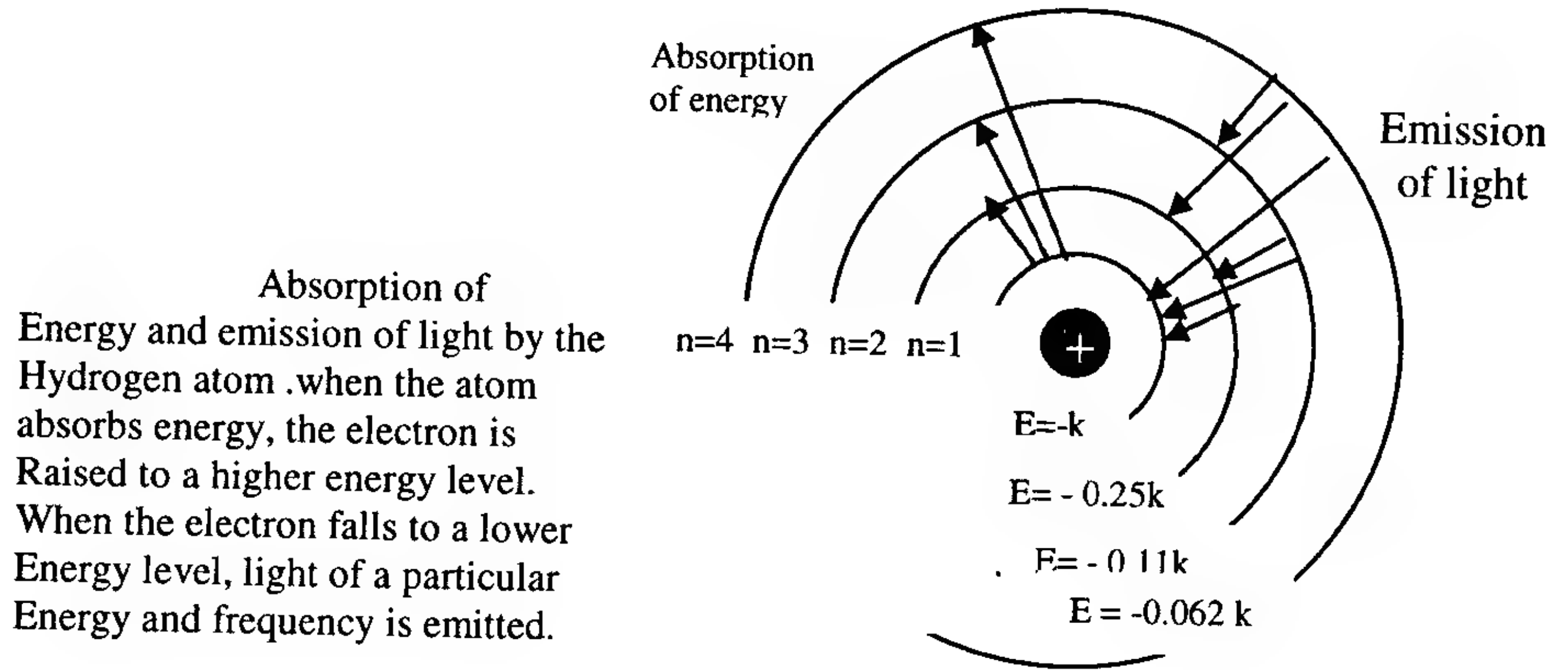
Arrangement of electrons around the nucleus :

نتيجة الجهود التي قام بها العديد من العلماء في دراسة طيف الذرات Atomic Spectra وللجسيمات المشحونة والتجاذب بينها وتحديد طاقة التأين (ev) للذرات وجهود أخرى كبيرة، أمكن التوصل إلى التصور الآتي لترتيب الإلكترونات حول النواة .

تتوزع الإلكترونات حول النواة في مستويات رئيسية Main Energy level (n) حيث $n=1, n=2, n=3, \dots$ ويرمز لها أيضاً K, L, M, N... ولكل مستوى رئيسي للطاقة (n) كمية من الطاقة ثابتة تزداد كلما بُعد المستوى الرئيسي للطاقة (n) عن النواة، يوضح الشكل (4-1) هذا التصور .

تتفرع هذه المستويات الرئيسية للطاقة (n) إلى مستويات فرعية (Sub levels) بنفس عدد (n) وتنقسم المستويات الفرعية إلى مدارات (S P d f...) حيث توجد الإلكترونات ويوضح الشكل (ب-4-2) هذا التصور .

وكل مستوى فرعي S يحتوي على مدار واحد S، وكل مستوى فرعي P يحتوي على ثلاثة مدارات (P_z, P_y, P_x)، وكل مستوى فرعي d يحتوي على خمسة مدارات، وكل مستوى فرعي f يحتوي على سبعة مدارات .



شكل (4-1)

يحدد العدد الاعظمي لعدد الإلكترونات في كل مستوى رئيسي بالعلاقة: $(2n^2)$

عدد المستويات الرئيسية للطاقة $n=1, n=2, n=3, \dots$

عدد المستويات الفرعية لكل مستوى رئيسي للطاقة يتبع رقم المستوى الرئيسي

للطاقة $n_1=1, n_2=2, n_3=3, n_4=4$

عدد المدارات لكل مستوى رئيسي للطاقة n^2

عدد الإلكترونات في كل مدار $2e^-$

❖ المستوى الرئيسي للطاقة ($n = 1$) يحتوي على مستوى فرعي واحد ($1S$) وهذا المستوى الفرعي يحتوي على مدار واحد وعدد إلكتروناته $2e^-$ ويمثل كالاتي $(1S^2)$. حيث يقال إن هناك عدد 2 إلكترون في المستوى الفرعي S في المستوى الرئيسي للطاقة ($n = 1$) .

❖ المستوى الرئيسي للطاقة ($n = 2$) يحتوي على 2 مستوى فرعي (S, P) ويحتوي على أربعة مدارات (n^2) وكل مدار يحتوي على $2e^-$ ويمثل كالاتي $(2S^2 2P^6)$.

❖ المستوى الرئيسي للطاقة ($n = 3$) يحتوي على ثلاثة مستويات فرعية للطاقة هي S, P, d ، ويحتوي S على مدار واحد S، بينما P يحتوي على ثلاثة مدارات تسمى (P_z, P_y, P_x) ، في حين نرى أن d يحتوي على خمسة مدارات، كل مدار يحتوي على $2e^-$ ، وتمثل إلكترونات هذا المستوى الرئيسي كالاتي $(3S^2 3P^6 3d^{10})$

❖ المستوى الرئيسي للطاقة ($n = 4$) يحتوي على أربعة مستويات فرعية هي: S, P, d, f ، حيث توزع الإلكترونات كما بينا سابقاً في حين نرى أن f يحتوي على سبعة مدارات، وكل مدار يحتوي على $2e^-$ وتمثل الإلكترونات في هذا المستوى الرئيسي كالاتي: $4S^2 4P^6 4d^{10} 4f^{14}$

أما مستويات الطاقة $n = 5, n = 6, n = 7$ فيمكن أن تستوعب عدداً من الإلكترونات يساوي n^2 أي: $5^2, 6^2, 7^2$ إلكترونات، إلا أن هذه الذرة تصبح غير مستقرة إذا زاد عدد الإلكترونات في مستوياتها الرئيسية للطاقة عن $32 e^-$.

التوزيع الإلكتروني - Electronic configuration

هو عبارة عن وصف مختصر لتوزيع الإلكترونات حول النواة لأي ذرة، نرى فيه عدد الإلكترونات في كل مستوى رئيسي وفرعي للطاقة ويجب مراعاة أن الإلكترونات تملأ مستويات رئيسية وفرعية للطاقة بحيث تقلل ما أمكن من طاقة الذرة، وعليه تملأ المستويات الرئيسية الأقل طاقة أولاً $n = 1$ ثم $n = 2$ ، وبعدها $n = 3$ ثم تملأ المستويات الفرعية الأقل طاقة أولاً ويوضح الجدول (1-4) كيفية ملء الإلكترونات في المستويات الرئيسية الأربعة .

جدول (1-4): طريقة ملء الإلكترونات في المستويات الرئيسية الأربعة .

عدد المدارات	الرقم الرئيسي الكوانتمي ms	المدار ml	المستوى الفرعي l	المستوى الرئيسي n
1	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	0	0 (1S)	1
3	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	0 +1, 0, -1	0 (2S) 1 (2P)	2
5	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2	0 (3S) 1 (3P) 2 (3d)	3
7	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	0 +1, 0, -1 +2, +1, 0, -1, -2 +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3	0 (4S) 1 (4P) 2 (4d) 3 (4f)	4

ترتيب ملأ المستويات الفرعية للطاقة لأي ذرة:

اتضح من الدراسة التجريبية أن المستوى الفرعي 4S أقل طاقة من المستوى الفرعي 3d وذلك كنتيجة لتفرع مستويات الطاقة للذرات التي تحوي عدداً كبيراً نسبياً من الإلكترونات، بحيث يحدث تقاطع، ونتيجة لذلك فإن ترتيب طاقة المستويات الفرعية تحدد بالتجربة، ووجد أن هذا الترتيب كالاتي:

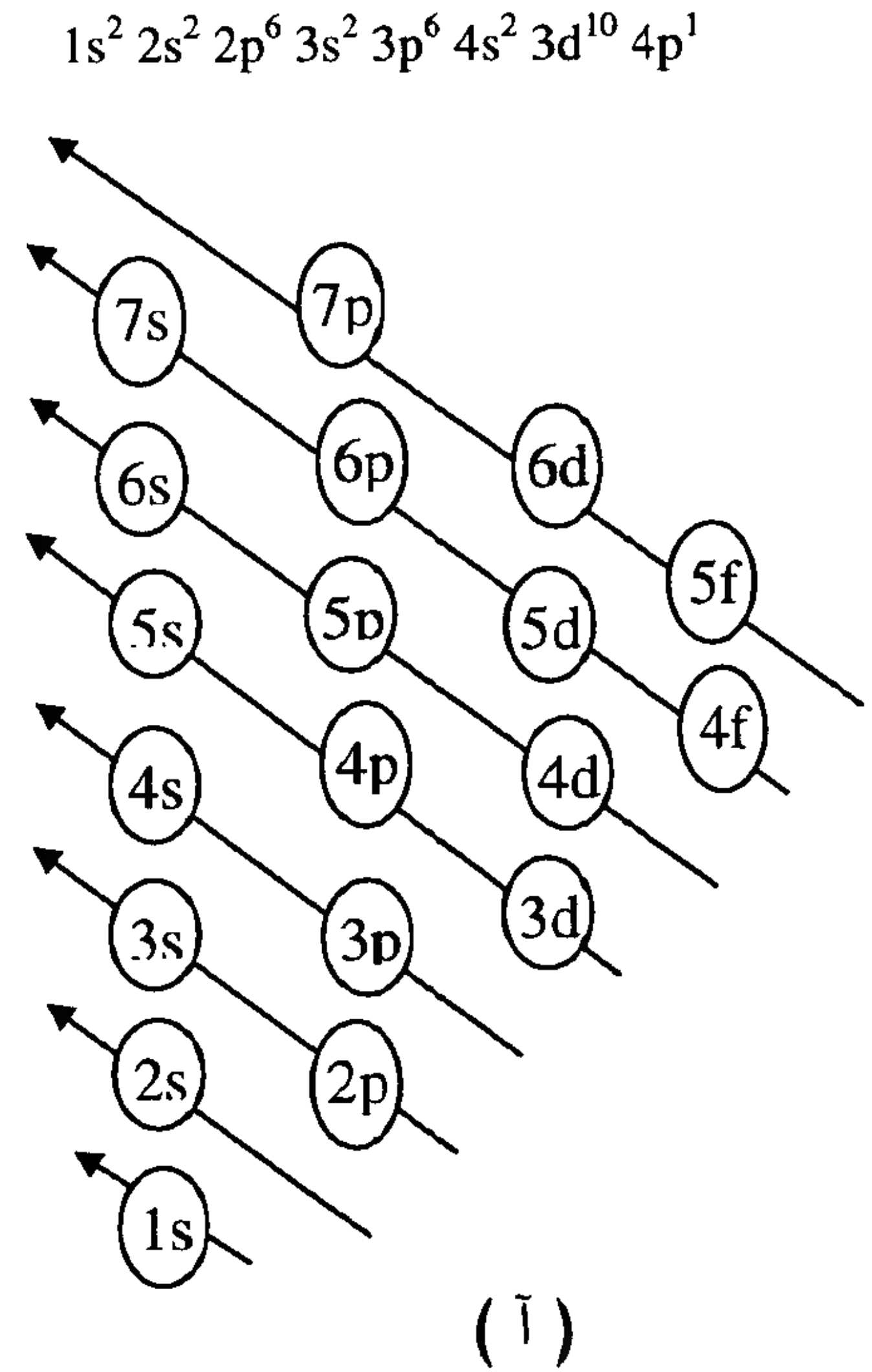
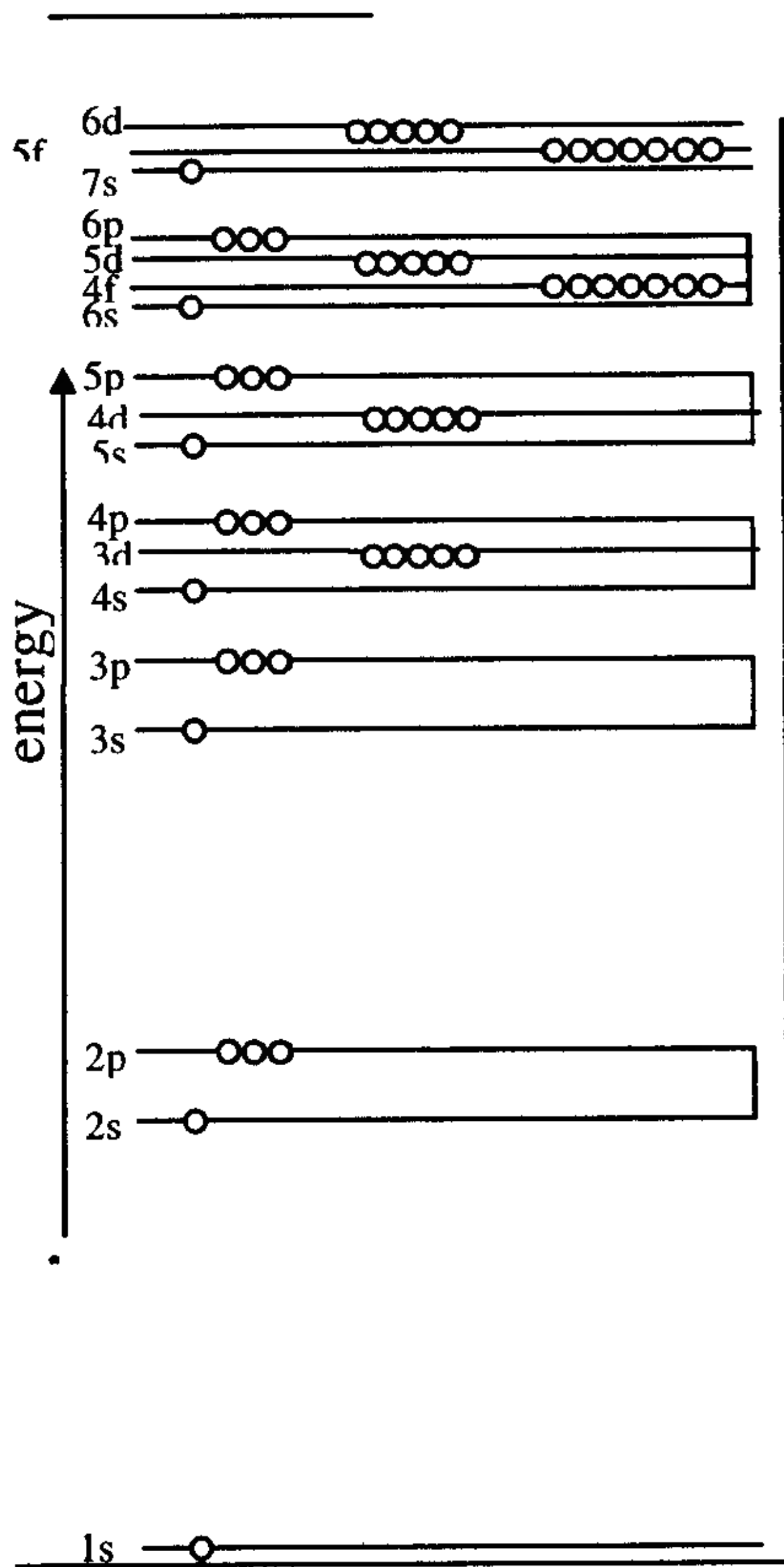
1S , 2S , 2P , 3S , 3P , 4S , 3d , 4P , 5S , 4d ,
5P , 6S , 4f , 5d , 6P , 7S , 5f , 6d , 7P

ويسمى هذا الترتيب (ملء المستويات الفرعية وفقاً لزيادة طاقتها) بمبدأ (Aufbau Principle) وهي تعني (Building up) وعليه يمكن توزيع إلكترونات للذرات والأيونات وفقاً لما ورد، ويوضح الشكل (2-4 - أ) طريقة ملء المدارات بدءاً من الأسفل وفق الأسهم أما الشكل (2-4 - ب) فيوضح مستويات الطاقة للمدارات الفرعية .

يوضح الجدول (4-2) المستويات الرئيسية والفرعية وعدد المدارات في كل منها ونوع المدار وعدد الإلكترونات في كل مستوى فرعي والعدد الكلي للإلكترونات في المستويات الرئيسية

جدول (4-2)

4	3	2	1	المستوى الرئيسي للطاقة (n)
4	3	2	1	عدد المستويات الفرعية (n)
16	9	4	1	عدد المدارات (n^2)
S P d f	S P d	S P	S	نوع المدار
1 3 5 7	1 3 5	1 3	1	عدد المدارات لكل مستوى فرعي
2 6 10 14	2 6 10	2 6	2	أقصى عدد للإلكترونات لكل مستوى فرعي
32	18	8	2	أقصى عدد للإلكترونات لكل مستوى رئيسي ($2n^2$)

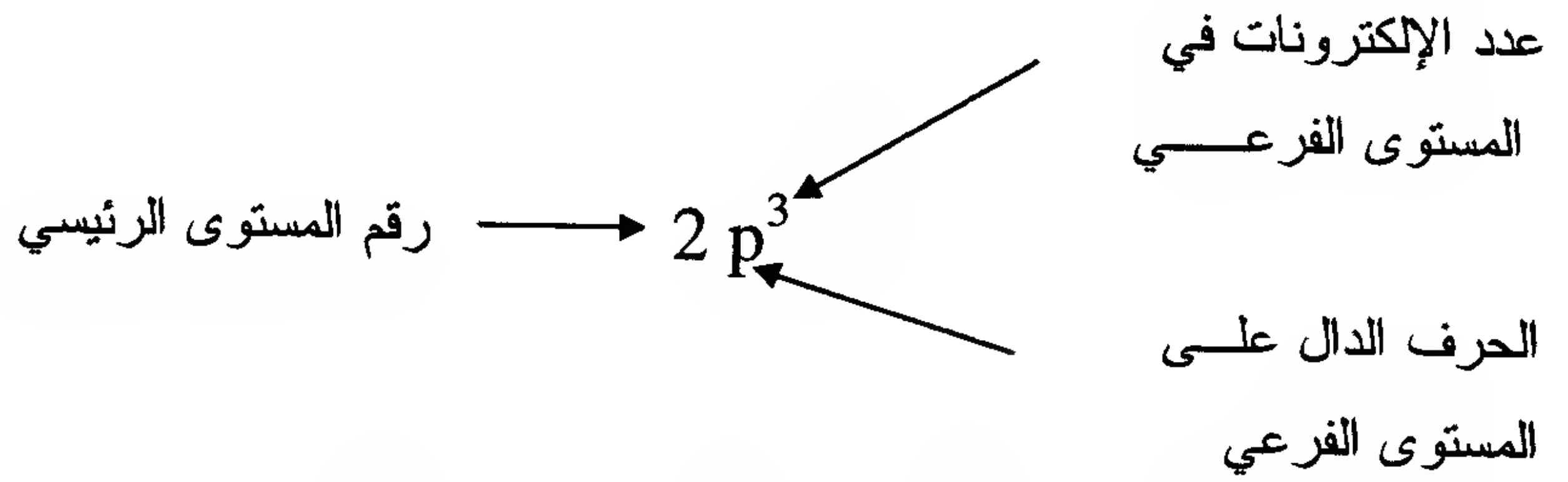


(ب)

شكل (4-2)

(أ) ترتيب ملء المدارات الرئيسية والفرعية بالإلكترونات وفق تزايد مستوى الطاقة
(ب) مستويات الطاقة الرئيسية والفرعية وترمز كل دائرة إلى مدار (فلك) ويتسع
لإلكترون واحد أو اثنين معا .

ونبين فيما يلي ما تمثله الأرقام والأحرف عند رسم المخطط الإلكتروني
للعنصر (الفلز) .

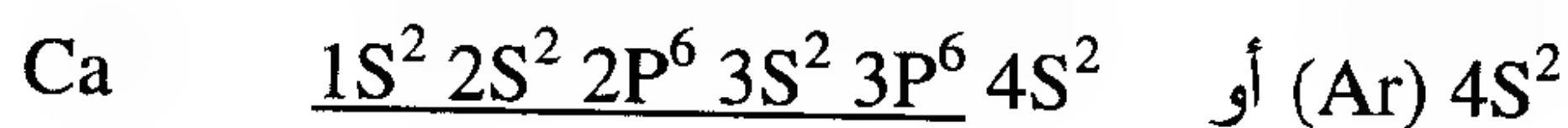
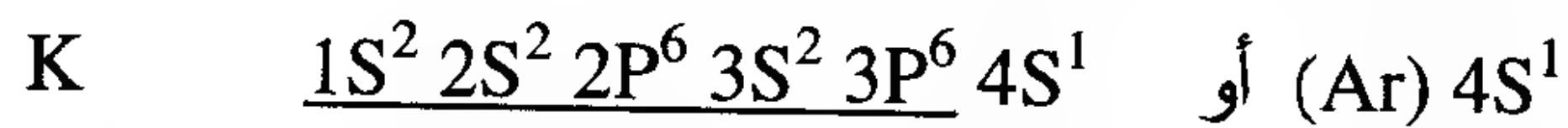


كما يوضح الجدول (3-4) الترتيب الإلكتروني لبعض الذرات .

جدول رقم (3-4)

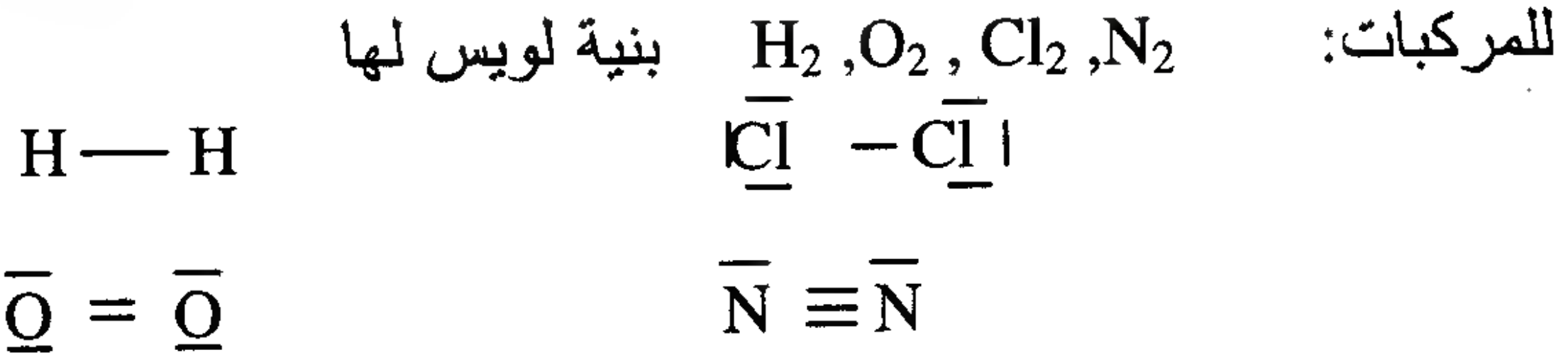
H	$1s^1$		
He	$1s^2$		
Li	$1s^2 2s^1$	Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
Be	$1s^2 2s^2$	Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
C	$1s^2 2s^2 2p^2$	Si	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
N	$1s^2 2s^2 2p^3$	P	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	S	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
F	$1s^2 2s^2 2p^5$	Cl	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
Ne	$1s^2 2s^2 2p^6$	Ar	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

ونظرا لأن الارغون Ar والكريبتون Kr والزينون Xe هي غازات خاملة
ومداراتها الأخيرة ممثلة نعبّر اختصارا عن الترتيب الإلكتروني للبوتاسيوم
والكالسيوم مثلا كما يلي (بإدخال رمز Ar فيها):

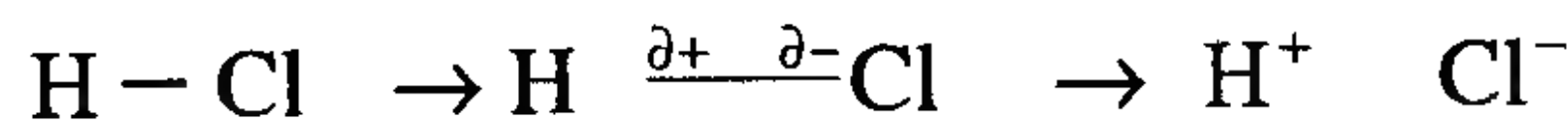


Electronegativity

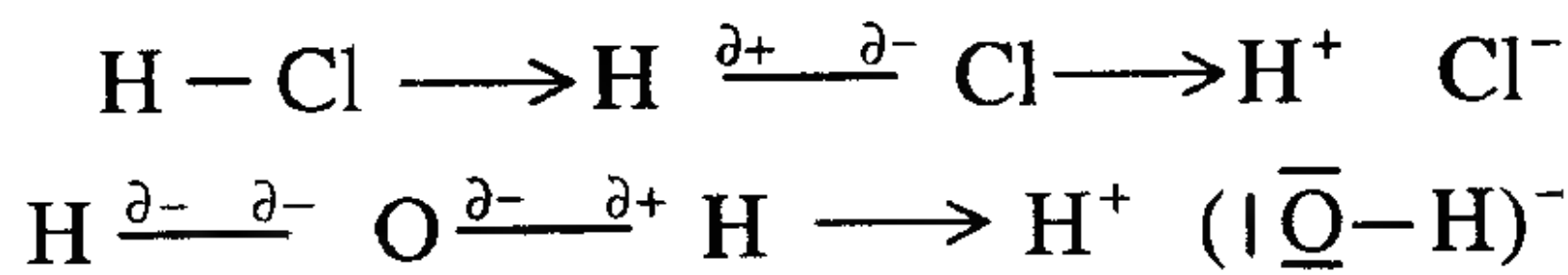
السالبية الكهربية



وترتبط ذرات الجزئي برابط تساهمي وحيث إن الذرتين المكونتين للجزئي متشابهتان فإن الرابط بين الذرتين المتشابهتين تكون الكثافة الإلكترونية بين الذرتين متشابهة أو متساوية أي إلكتروني الرابط لن ينحازا لأي من الذرتين ونقول في هذه الحالة أن الرابط غير قطبي Non polar بعكس جزئيات مثل



ولكن عندما تكون الذرتان المرتبطتان برابط تساهمي غير متشابهتين فعندها تكون أحد الذرات لها شراهة أو قابلية للإلكترونات أكثر من الأخرى هذه الشراهة أو هذه القابلية لجذب الإلكترونات تسمى السالبية الكهربية أو **Electronegativity** وكلما كان الفرق في السالبية كبيرا بين الذرتين غير المتشابهتين تكون الكثافة الإلكترونية أكبر ناحية الذرة الأكثر سالبية أو الأكثر شراهة للإلكترونات ولذلك تكتسب هذه الذرة زيادة في السالبية (partial negative charge) والذرة المرتبطة معها نقصا في السالبية (partial positive charge)



والسالبية الكهربية تكون مرتبطة بالقابلية الإلكترونية high electron affinity وأيضا بطاقة تأين عالية High Ionization Energy ولذلك يمكن تعريف السالبية الكهربية Electronegativity بأنها مقياس لقوة الجذب الإلكتروني لذرة، فالفلزات لها سالبية كهربية ضعيفة بينما اللافلزات لها سالبية كهربية عالية أو بتعريف آخر هي مقدرة الذرة على التنافس على الإلكترونات مع ذرة أخرى مرتبطة بها .

ولقد تمكن بولنج (pauling) من وضع درجات على تدريج اختياري Assigned numbers on an arbitrary scale من $0 \leftarrow 4$ وهي مقياس لسالبية الذرات وهذه القيم اشتقت من قيم معملية للطاقة اللازمة لتكسير الرابطة بين الذرات

جدول (4-4) سالبية بعض العناصر

H 2.2						
Li 0.98	Be 1.57	B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98
Na 0.93	Mg 1.31	Al 1.61	Si 1.9	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16
K 0.82	Ca 1.00	Ga 1.81		As 2.18		Br 2.96
Rb 0.82	Sr 0.95	In 1.78		Sb 2.05		I 2.66
Cs 0.79	Ba 0.89					

ويمكن تقدير أن معظم الفلزات (metals) لها سالبية كهربائية بعدد 1.7 أو أقل وأشباه الفلزات (metalloids) بعدد 2.0 بينما اللافلزات (nonmetals) أكثر من 2.0 و كما هو متوقع فهناك علاقة بين موقع العنصر في الجدول الدوري وسالبية الكهرباء فعبّر الدورة (period) (الأفقي) فإن قطر الذرات تقل حيث إن الإلكترونات تكون أكثر ارتباطاً نظراً لتزايد شحنة النواة وعليه تكون السالبية الكهربائية أو القابلية الإلكترونية (Electro affinity) وطاقة التأين تزداد .
بينما عبر المجموعة (group) (العمودي) فإن طاقة التأين (I-E) والقابلية الإلكترونية (E.A) والسالبية الكهربائية تقل حيث إلكترونات التكافؤ تكون بعيدة نسبياً عن النواة .

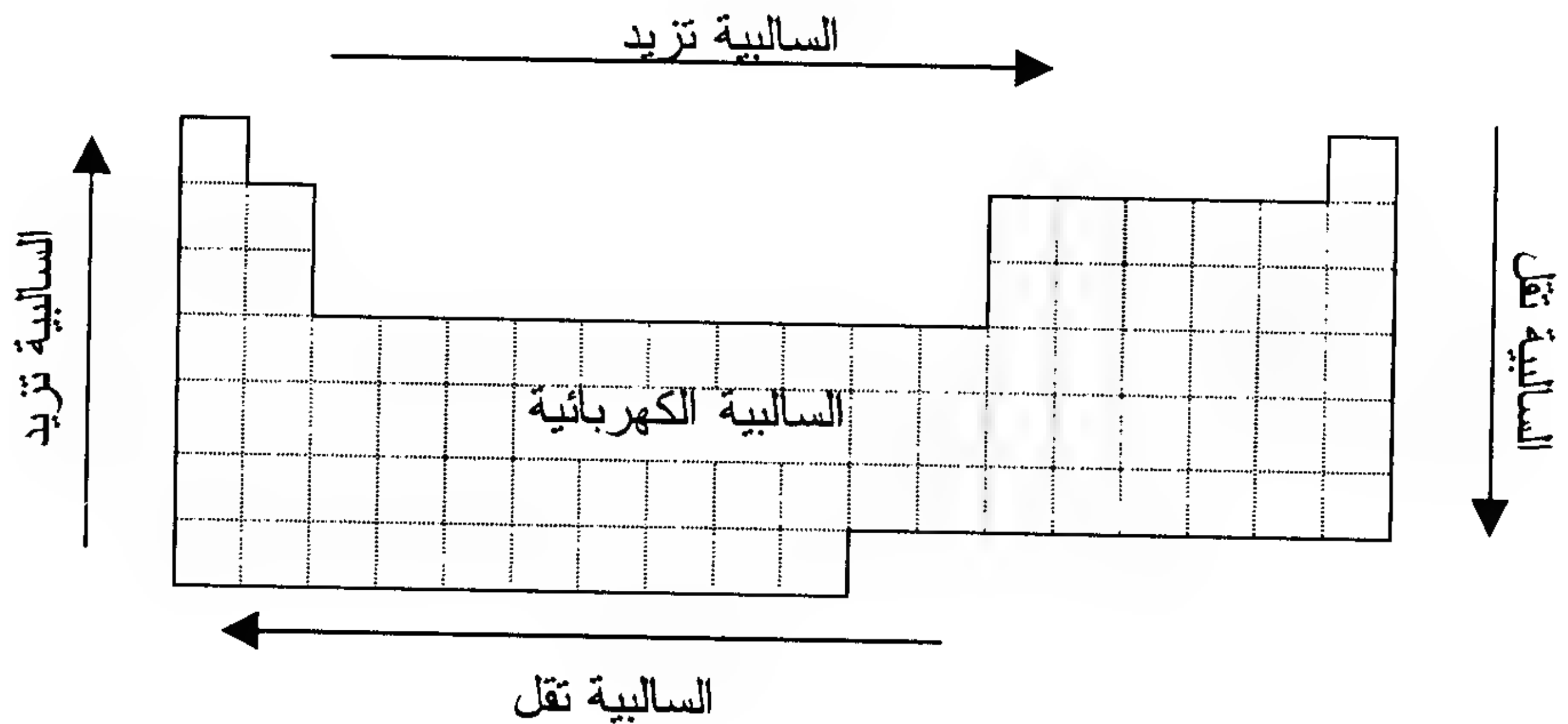


TABLE (5-4) THE ELECTRON CONFIGURATIONS OF THE ATOMS OF THE ELEMENTS

التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر

العنصر ELEMENT	العدد الذري ATOMIC NUMBER	POPULATIONS OF SUBSHELLS										
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s
H	1	1										
He	2	2										
Li	3	2	1									
Be	4	2	2									
B	5	2	2	1								
C	6	2	2	2								
N	7	2	2	3								
O	8	2	2	4								
F	9	2	2	5								
Ne	10	2	2	6								
Na	11	Neon Core				1						
Mg	12					2						
Al	13					2	1					
Si	14					2	2					
P	15					2	3					
S	16					2	4					
Cl	17					2	5					
Ar	18	2	2	6	2	6						
K	19	Argon Core						1				
Ca	20							2				
Sc	21							1	2			
Ti	22							2	2			
V	23							3	2			
Cr	24							5	1			
Mn	25							5	2			
Fe	26							6	2			
Co	27							7	2			
Ni	28							8	2			
Cu	29							10	2			
Zn	30							10	2			
Ga	31							10	2	1		
Ge	32							10	2	2		
As	33							10	2	3		
Se	34							10	2	4		
Br	35							10	2	5		
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			
Rb	37	Krypton Core									1	2
Sr	38										2	2
Y	39										1	2
Zr	40										2	2
Nb	41										4	1
Mo	42										5	1
Te	43										6	1
Ru	44										7	1
Rh	45										8	1
Pd	46										10	
Ag	47										10	1
Cd	48										10	2

TABAL (5-4) THE ELECTRON CONFIGURATIONS OF THE ATOMS OF THE
ELEMENTS (Continued)
التوزيع الإلكتروني لذرات العناصر

العنصر ELEMENT	العدد الذري ATOMIC NUMBER	POPULATIONS OF SUBSHELLS 4d 4f 5s 5p 5d 5f 6s 6p 6d 7s									
In	49	Krypton Core	10		2	1					
Sn	50		10		2	2					
Sb	51		10		2	3					
Te	52		10		2	4					
I	53		10		2	5					
Xe	54		10		2	6					
Cs	55		10		2	6			1		
Ba	56		10		2	6			2	4	
La	57		10		2	6	1		2		
Ce	58		10	2	2	6			2		
Pr	59		10	3	2	6			2		
Nd	60		10	4	2	6			2		
Pm	61		10	5	2	6			2		
Sm	62		10	6	2	6			2		
Eu	63		10	7	2	6			2		
Gd	64		10	7	2	6	1		2		
Tb	65		10	9	2	6			2		
Dy	66		10	10	2	6			2		
Ho	67		10	11	2	6			2		
Er	68		10	12	2	6			2		
Tm	69		10	13	2	6			2		
Yb	70		10	14	2	6			2		
Lu	71		10	14	2	6	1		2		
Hf	72		10	14	2	6	2		2		
Ta	73		10	14	2	6	3		2		
W	74		10	14	2	6	4		2		
Re	75		10	14	2	6	5		2		
Os	76		10	14	2	6	6		2		
Ir	77		10	14	2	6	9				
Pt	78		10	14	2	6	9		1		
Au	79		10	14	2	6	10		1		
Hg	80		10	14	2	6	10		2		
Tl	81		10	14	2	6	10		2	1	
Pb	82		10	14	2	6	10		2	2	
Bi	83		10	14	2	6	10		2	3	4
Po	84		10	14	2	6	10		2	4	
At	85		10	14	2	6	10		2	5	
Rn	86		10	14	2	6	10		2	6	
Fr	87		10	14	2	6	10		2	6	1
Ra	88		10	14	2	6	10		2	6	2
Ae	89		10	14	2	6	10		2	6	2
Th	90		10	14	2	6	10		2	6	2
Pa	91		10	14	2	6	10	2	2	6	2
U	92		10	14	2	6	10	3	2	6	2
Np	93		10	14	2	6	10	5	2	6	2
Pu	94		10	14	2	6	10	6	2	6	2
Am	95		10	14	2	6	10	7	2	6	2
Cm	96		10	14	2	6	10	7	2	6	2
Bk	97		10	14	2	6	10	9	2	6	2
Cf	98		10	14	2	6	10	10	2	6	2
Es	99		10	14	2	6	10	11	2	6	2
Fm	100		10	14	2	6	10	12	2	6	2
Md	101		10	14	2	6	10	13	2	6	2

جدول (4-6) الأوزان الذرية

TABLE OF ATOMIC MASSES (Based on Carbon-12)				جدول الأوزان الذرية			
	Symbol	Atomic No.	Atomic Mass		Symbol	Atomic No.	Atomic Mass
Actinium	Ac	89	[227]	Lanthanum	La	57	138.9055
Aluminum	Al	13	26.98154	Lawrencium	Lr	103	[256]
Americium	Am	95	[243]	Lead	Pb	82	207.2
Antimony	Sb	51	121.75	Lithium	Li	3	6.941
Argon	Ar	18	39.948	Lutetium	Lu	71	174.97
Arsenic	As	33	74.9216	Magnesium	Mg	12	24.305
Astatine	At	85	[210]	Manganese	Mn	25	54.9380
Barium	Ba	56	137.34	Mendelevium	Md	101	[258]
Berkelium	Bk	97	[247]	Mercury	Hg	80	200.59
Beryllium	Be	4	9.01218	Molybdenum	Mo	42	95.94
Bismuth	Bi	83	208.9804	Neodymium	Nd	60	144.24
Boron	B	5	10.81	Neon	Ne	10	20.179
Bromine	Br	35	79.904	Neplunium	Np	93	237.0482
Cadmium	Cd	48	112.40	Nickel	Ni	28	58.70
Calcium	Ca	20	40.08	Niobium	Nb	41	92.9064
Californium	Cf	98	[251]	Nitrogen	N	7	14.0067
Carbon	C	6	12.011	Nobelium	No	102	[255]
Cerium	Ce	58	140.12	Osmium	Os	76	190.2
Cesium	Cs	55	132.9054	Oxygen	O	8	15.9994
Chlorine	Cl	17	35.453	Palladium	Pd	46	106.4
Chromium	Cr	24	51.996	Phosphorus	P	15	30.97376
Cobalt	Co	27	58.9332	Platinum	Pt	78	195.09
Copper	Cu	29	63.546	Plutonium	Pu	94	[244]
Curium	Cm	96	[247]	Polonium	Po	84	[210]
Dysprosium	Dy	66	162.50	Potassium	K	19	39.098
Einsteinium	Es	99	[254]	Praseodymium	Pr	59	140.9077
Erbium	Er	68	167.26	Promethium	Pm	61	[147]
Europium	Eu	63	151.96	Protactinium	Pa	91	231.0359
Fermium	Fm	100	[257]	Radium	Ra	88	226.0254
Fluorine	F	9	18.99840	Radon	Rn	86	[222]
Francium	Fr	87	[223]	Rhenium	Re	75	186.207
Gadolinium	Gd	64	157.25	Rhodium	Rh	45	102.9055
Gallium	Ga	31	69.72	Rubidium	Rb	37	85.4678
Germanium	Ge	32	72.59	Ruthenium	Ru	44	101.07
Gold	Au	79	196.9665	Samarium	Sm	62	150.4
Hafnium	Hf	72	178.49	Scandium	Sc	21	44.9559
Helium	He	2	4.00260	Selenium	Se	34	78.96
Holmium	Ho	67	164.9304	Silicon	Si	14	28.086
Hydrogen	H	1	1.0079	Silver	Ag	47	107.868
Indium	In	49	114.82	Sodium	Na	11	22.98977
Iodine	I	53	126.9045	Strontium	Sr	38	87.62
Iridium	Ir	77	192.22	Sulfur	S	16	32.06
Iron	Fe	26	55.847	Tantalum	Ta	73	180.9479
Krypton	Kr	36	83.80	Technetium	Tc	43	98.9062

تابع جدول (4-6)

TABLE OF ATOMIC MASSES (Based on Carbon-12)				جدول الأوزان الذرية			
	Symbol	Atomic No.	Atomic Mass		Symbol	Atomic No.	Atomic Mass
Tellurium	Te	52	127.6015	Uranium	U	92	238.029
Terbium	Tb	65	158.9251	Vanadium	V	23	50.4914
Thallium	Tl	81	204.37	Xenon	Xe	54	131.30
Thorium	Th	90	232.0381	Ytterbium	Yb	70	173.04
Thulium	Tm	69	168.9342	Yttrium	Y	39	88.9059
Tin	Su	50	118.58	Zinc	Zn	30	65.38
Titanium	Ti	22	47.90	Zircon	Zr	40	91.22
Tungsten	W	74	183.85				

مسائل محلولة على النظرية الإلكترونية الحديثة

1- ماهو الترتيب الإلكتروني للانتيمون (Sb) ؟

الحل: العدد الذري لعنصر الانتيمون 51، وحتى نصل إلى الترتيب الإلكتروني لهذا العنصر علينا أن نمر عبر المستويات الرئيسية 1,2,3 بكاملها وجزء من المستويين 4 , 5 وعند قيامنا بهذا نحصل على ما يلي:

المستوى الرئيسي الأول: ملء الغلاف الفرعي 1S فينتج $1S^2$.
المستوى الرئيسي الثاني: ملء الأغلفة الفرعية 2S, 2P فينتج $2S^2, 2P^6$.
المستوى الرئيسي الثالث: ملء الأغلفة الفرعية 3S, 3P فينتج $3S^2, 3P^6$.
المستوى الرئيسي الرابع: ملء الأغلفة الفرعية 4S, 3d, 4P فينتج $4S^2, 3d^{10}, 4P^6$.
المستوى الرئيسي الخامس: ملء الأغلفة الفرعية 4d, 5S و ملء جزئي للمدار 5P
أي على الشكل التالي $5S^2, 4d^{10}, 5P^3$

وعندئذ يصبح ترتيب ملء الإلكترونات وفق ما يلي:
 $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 4S^2, 3d^{10}, 4P^6, 5S^2, 4d^{10}, 5P^3$.

2- ما هو الترتيب الإلكتروني للرصاص Pb ؟

الحل: بما أن العدد الذري للرصاص 82، هذا يعني أنه عند بناء ذرة الرصاص نمر عبر المستويات الرئيسية 1,2,3,4 بكاملها وجزء من المستوى الخامس والسادس وأنه عند تقدمنا من اليسار إلى اليمين عبر المستويات الرئيسية الواحد تلو الآخر فإننا نملأ بالترتيب الأغلفة الفرعية (انظر الشكل 2 - 4 - ب):

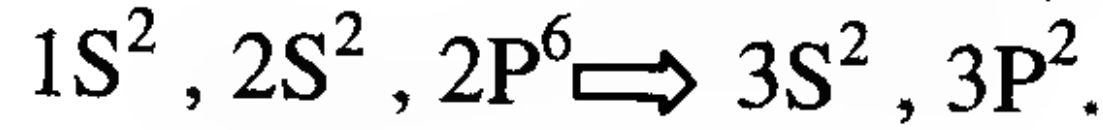
$1S, 2S, 2P, 3S, 3P, 4S, 3d,$
 $4P, 5S, 4d, 5P, 6S, 4f, 5d$

وأخيرا ننهي ذلك بوضع إلكترونين في الغلاف الفرعي 6P، فإذا أخذنا بعين الاعتبار الحد الأقصى لعدد الإلكترونات في كل غلاف فرعي فإننا نحصل عندئذ على الترتيب الإلكتروني التالي للرصاص:

$1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^6, 4S^2, 3d^{10}, 4P^6, 5S^2, 4d^{10}, 5P^6, 6S^2, 4f^{14},$
 $5d^{10}, 6P^2$.

3- ما هو الترتيب الإلكتروني للغلاف الخارجي لذرة السيليكون ؟

الحل: العدد الذري للسيليكون 14



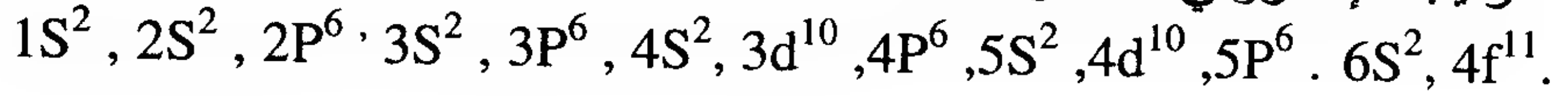
4- استعمل الجدول الدوري كدليل في كتابة الترتيب الإلكتروني الكامل لكل من

العناصر التالية: Mo , Sn , Ni

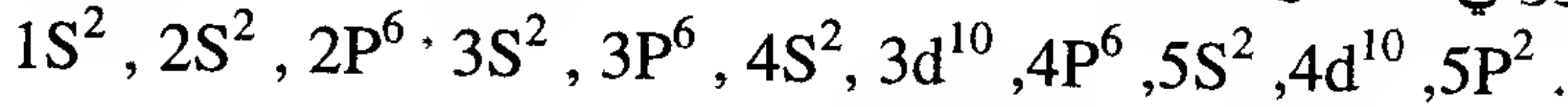
الحل: بالرجوع إلى الجدول الدوري نجد أن العدد الذري لكل من

العناصر السابقة هي كما يلي: Ni Z = 28 ; Sn Z = 50 ; Mo Z = 67

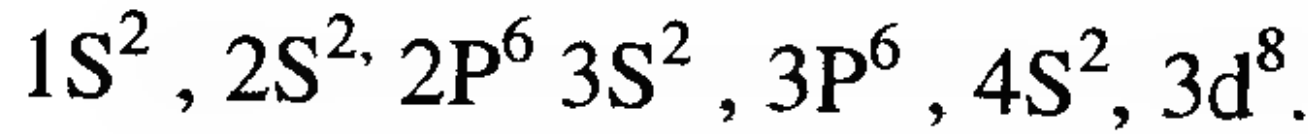
- الترتيب الإلكتروني لعنصر Mo:



- الترتيب الإلكتروني لعنصر Sn:



- الترتيب الإلكتروني لعنصر Ni:



5- استعمل الجدول الدوري للوصول إلى الترتيب الإلكتروني للأغلفة الخارجية

لكل من الذرات: Ga , Se , Cl , Sr

الحل: بالرجوع إلى الجدول الدوري نجد أن العدد الذري للذرات السابقة

هي كما يلي:

العنصر	Ga	Se	Cl	Sr
Z	31	34	17	38

العنصر	الترتيب الإلكتروني
Ga	$4S^2, 3d^{10}, 4P^1$
Se	$4S^2, 3d^{10}, 4P^4$
Cl	$3S^2, 3P^5$
Sr	$5S^2$

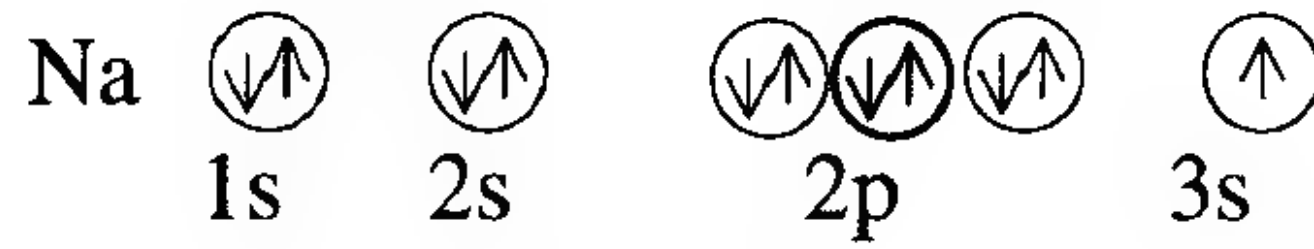
6- اكتب عدد الجسيمات الأساسية لعنصر الصوديوم Na، وكذلك التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية وأعداد الكم الرئيسية الأربعة:

الحل: Na, e^- , P^+ , n°

11 11 12

التوزيع الإلكتروني : $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^1$

المخطط المداري :



عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة :

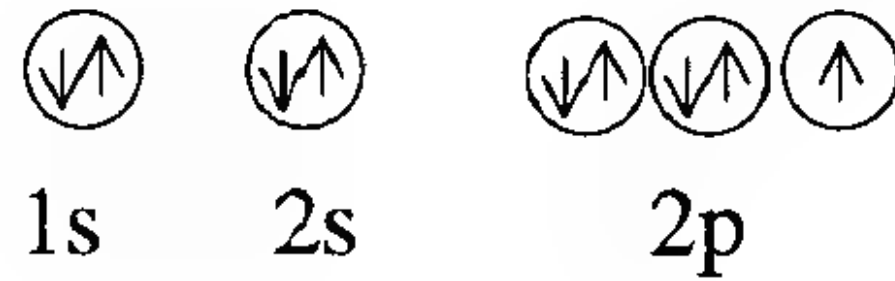
n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
3	0(3s)	0	$+\frac{1}{2}$

7- اكتب عدد الجسيمات الأساسية لعنصر الفلور F، وبين التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري وعدد الإلكترونات الفردية، وأعداد الكم الرئيسية الأربعة الرئيسية

الحل: F, e^- , P^+ , n°

9 9 10

التوزيع الإلكتروني : $1S^2, 2S^2, 2P^5$



المخطط المداري :

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة :

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$

8- اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الكلور، وبين عدد الجسيمات الأساسية
وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة
والحالة المثارة و أعداد الكم الأربعة الرئيسية ؟

الحل: Cl , e^- , P^+ , n°

17 17 18

التوزيع الإلكتروني في الحالة المستقرة $1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^5$

المخطط المداري:

1s 2s 2p 3s 3p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

أعداد الكم الرئيسية الأربعة في (الحالة المستقرة):

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0(1s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0(2s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1(2p)	+1, 0, -1	$\mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}$
3	0(3s)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1(3P)	+1, 0, -1	$\mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

أما عندما تثار ذرة الكلور العادية، تنتقل ثلاثة إلكترونات إلى مستويات
فرعية أعلى طاقة تكون فارغة مثل 3d في هذه الحالة ويصبح التوزيع الإلكتروني
كما يلي:

التوزيع الإلكتروني في الحالة المثارة:

$1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^1$, $3P^3$, $3d^3$

وبذلك يكون عدد الإلكترونات الفردية لذرة الكلور المثارة هي $7e^-$ ويكون تكلفؤ
الكلور في هذه الحالة سباعياً .

مثل سابع أكسيد الكلور : $Cl_2 O_7$

حامض البيركلوريك : $HCl O_4$

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المثارة) :

n	l	ml	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
	2	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

9 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الكبريت مبيناً عدد الجسيمات الأساسية،

وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة

وفي الحالة المثارة وأعداد الكم الأربعة الرئيسية ؟

الحل S Z = 16

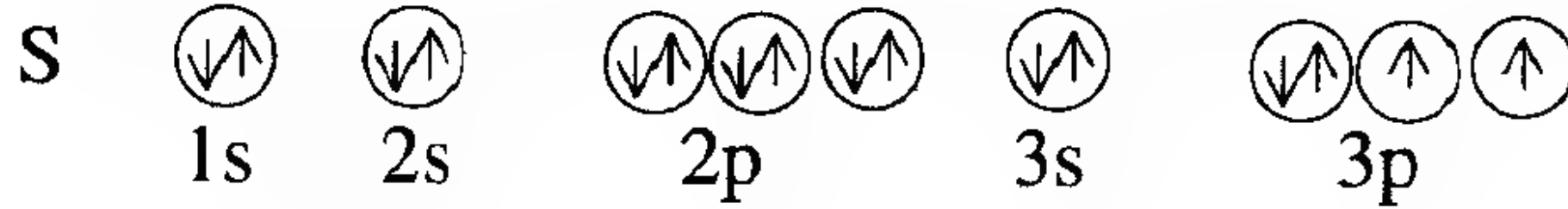
الجسيمات الأساسية : e^{-}, P^{+}, n^{0}

16 16 16

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة) :

$1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^4$

المخطط المداري :



عدد الإلكترونات الفردية في الحالة العادية : اثنان

ويمكن للكبريت أن يأخذ تكافؤ

ثنائي : H_2S $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^4$

رباعي : SO_2 $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^2, 3P^3, 3d^1$

سداسي : SO_3 $1S^2, 2S^2, 2P^6, 3S^1, 3P^3, 3d^2$

وذلك عند إثارة ذرة الكبريت وانتقال الإلكترونات إلى مستويات أعلى من

الطاقة مثل المستوى الفرعي 3d .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة في (الحالة المستقرة):

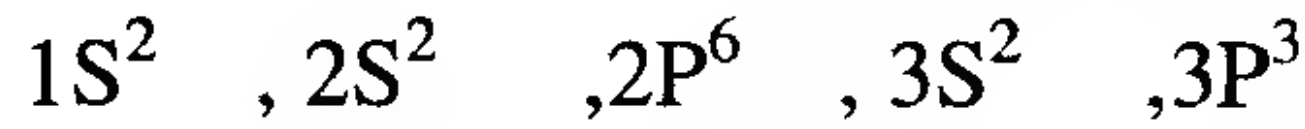
n	ℓ	$m\ell$	m_s
1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$\mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}, \mp\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$\mp\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

10- اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الفوسفور ($Z = 15$) P، مبيناً عدد الجسيمات الأساسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة واكتب أعداد الكم الرئيسية الأربعة ؟

الحل: P $Z = 15$

الجسيمات الأساسية : e^- , P^+ , n^0
15 15 16

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):



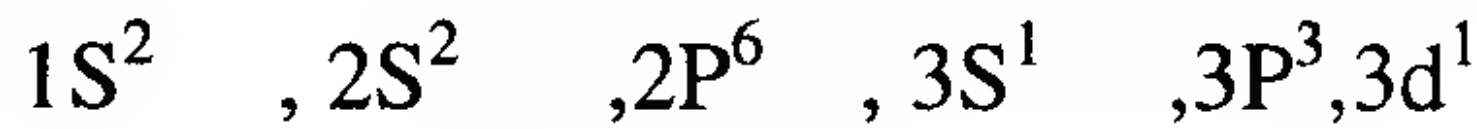
المخطط المداري:



عدد الإلكترونات الفردية: ثلاث

ويكون تكافؤ الفسفور ثلاثياً وذلك في مركباته ثلاث أكسيد الفسفور .

التوزيع الإلكتروني في الحالة المثارة:



في الحالة المثارة ينتقل إلكترون من $3S^2$ إلى المدار الفرعي الفارغ $3d^1$ وبذلك يكون عدد إلكتروناته الفردية خمسة إلكترونات ويكون تكافؤ الفسفور في هذه الحالة خماسياً وذلك في مركباته P_2O_5 خامس أكسيد الفسفور .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المستقرة):

n	l	ml	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$

11 - اكتب التوزيع الإلكتروني لعنصر الجاليوم ($Z = 31$) Ga، مبيناً عدد الجسيمات الرئيسية، وارسم المخطط المداري، وعدد الإلكترونات الفردية في الحالة المستقرة والحالة المثارة واكتب أرقام الكم الرئيسية الأربعة .

mc 3122 477 2017

الحل: Ga $Z = 31$

الجسيمات الأساسية : e^- , P^+ , n^0

31 31 39

التوزيع الإلكتروني (الحالة المستقرة):

$1S^2$, $2S^2$, $2P^6$, $3S^2$, $3P^6$, $4S^2$, $3d^{10}$, $4P^1$

المخطط المداري:

[Ar]



3d



4s



4p

عدد الإلكترونات الفردية : واحد

وفي الحالة المثارة ينتقل إلكترون من $4S^2$ إلى المدار الفرعي $4P$ لأن المستوى $3d$ ممتلئ وبذلك يكون عدد إلكتروناته الفردية ثلاثة إلكترونات ويكون تكافؤه ثلاثياً .

أعداد الكم الرئيسية الأربعة (في الحالة المستقرة):

n	ℓ	$m\ell$	ms
1	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
2	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
3	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
	2	+2, +1, 0, -1, -2	$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
4	0	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
	1	+1, 0, -1	$+\frac{1}{2}$

12- احسب طول موجة ضوء تردده 8.0×10^{15} واحسب تردد ضوء طول موجته 20.0 nm .

الحل: $\lambda \cdot V = C$

حيث C سرعة الضوء وتساوي 3.0×10^8 m/sec

$$\lambda = \frac{C}{V} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/sec}}{8.0 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}} = 375.10^{-10} \text{ m} = 37.5 \text{ nm}$$

$$V = \frac{C}{\lambda} = \frac{3 \times 10^8 \text{ m/sec}}{20.0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 15 \times 10^{15} \text{ Hz}$$

13 - تبث محطة إذاعة WCBS في نيويورك برنامجها FM بتردد مقداره $v = 101.1 \text{ MHz}$ ، أما برنامجها AM (المتوسطة) فيبث على تردد $v = 880 \text{ KHz}$ ، ما هو طول موجة هذين البرنامجين بالأمتار ؟

الحل:

$$\lambda_1 = \frac{C}{v_1} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/sec}}{101.1 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}} = 2.967 \text{ m}$$

$$\lambda_2 = \frac{C}{v_2} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/sec}}{880 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}} = 340.91 \text{ m}$$

14- تصدر مصابيح بخار الزئبق المستعملة في إنارة الطرق السريعة والشوارع ضوءاً يناظر الطيف الذري للزئبق، وأحد هذه الخطوط أخضر وله طول موجة يساوي 546 nm، ماهو تردد هذا الخط ؟

الحل:
$$\nu = \frac{C}{\lambda} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/sec}}{546 \times 10^{-9} \text{ m}} = 549.45 \times 10^6 \text{ MHz}$$

15- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب أطوال الموجات لأول خطين في متسلسلة بفند من طيف الهيدروجين ؟

الحل:
$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

$n_1 = 5$ في متسلسلة بفند
 $n_2 = 6, 7$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{6^2} \right] = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{25} - \frac{1}{36} \right] = 1340.51 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 74598.5 \times 10^{-8} \text{ cm} = 7459.85 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{5^2} - \frac{1}{7^2} \right] = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{25} - \frac{1}{49} \right] = 2148.79 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 4653 \times 10^{-7} \text{ cm} = 4653 \text{ nm}$$

16- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب طول الموجة للخط الطيفي في الهيدروجين الذي ينتج عندما يسقط إلكترون ما من فلك بور الرابع إلى الثاني ومن فلك بور السادس إلى الثالث .

الحل:

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 20565.625 \text{ cm}^{-1} = 486.27 \text{ nm}$$

$$\frac{1}{\lambda} = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{3^2} - \frac{1}{6^2} \right] = 109678 \text{ cm}^{-1} \left[\frac{1}{9} - \frac{1}{36} \right]$$

$$\frac{1}{\lambda} = 9139.83 \text{ cm}^{-1}$$

$$\lambda = 1094.11 \times 10^{-7} \text{ cm} = 1094.11 \text{ nm}$$

17- كم هي الطاقة التي يجب تزويدها لرفع إلكترون من فلك بور الأول إلى الثالث ؟

الحل:

$$\Delta E = A \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right]$$

حيث قيمة الثابت A $A = 2.18 \times 10^{-18} \text{ joul}$

$$\begin{aligned} \Delta E &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ Joul} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right] \\ &= 2.18 \times 10^{-18} \text{ Joul} \left[\frac{1}{1} - \frac{1}{9} \right] = 1.9378 \times 10^{-18} \text{ Joul} \end{aligned}$$

18- احسب طاقة فوتون له تردد يساوي $3 \times 10^{15} \text{ Hz}$ ، إذا كان لفوتون ما طاقة تساوي $3 \times 10^{-20} \text{ Joul}$. ماهو طول موجته ؟

الحل:

$$\Delta E = h\nu$$

$$\Delta E = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Joul} \times \text{sec} \times 3 \times 10^{15} \text{ sec}^{-1}$$

$$\Delta E = 1.98 \times 10^{-18} \text{ Joul}$$

$$\Delta E = h\nu \Rightarrow 3 \times 10^{-20} = (6.63 \times 10^{-34} \text{ Joul} \cdot \text{sec}) \cdot \nu$$

$$\nu = \frac{3 \times 10^{-20} \text{ Joul}}{6.63 \times 10^{-34} \text{ Joul} \cdot \text{sec}} = 4524.88 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}$$

$$\lambda = \frac{C}{\nu} = \frac{3.0 \times 10^8 \text{ m/sec}}{4524.88 \times 10^{10} \text{ sec}^{-1}} = 0.663 \times 10^{-5} \text{ m}$$

19- استعمل معادلة رايدبرغ لحساب طاقة التأين للهيدروجين ؟

الحل:

$$\Delta E = A \left[\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right] = 2.18 \times 10^{-18} \left[\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right] = 2.18 \times 10^{-18} \text{ Joul}$$

20- كتلة البروتون في نواة ذرة الهيدروجين تساوي $1.67 \times 10^{-24} \text{ cm}$ ، لنفترض أن قطر هذه النواة يساوي $1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}$ ، احسب كثافة النواة مفترضاً إن لها شكلاً كروياً ؟

الحل: يعطى حجم الكرة بالعلاقة $V = \frac{4}{3} \pi r^3$

$$V = \frac{4}{3} \times \frac{22}{7} \times [(0.5) \times 10^{-13}]^3 = 4.190 \times 0.125 \times 10^{-39} = 0.52375 \times 10^{-39} \text{ cm}^3$$

$$d = \frac{m}{v} = \frac{1.67 \times 10^{-24} \text{ gm}}{0.52375 \times 10^{-39} \text{ cm}^3}$$

$$d = 3.1885 \times 10^{15} \text{ gm/cm}^3 = 3.1885 \times 10^{18} \text{ Kg / m}^3 \quad \text{كثافة النواة}$$

21- كتلة الأرض تساوي $5.98 \times 10^{24} \text{ Kg}$ وقطرها يساوي 13000 Km تقريباً ماذا سيكون قطر الأرض (Km) لو أن لها نفس الكتلة ولكنها مكونة كلياً من المادة النووية ؟ (استعمل الكثافة النووية الواردة في التمرين السابق).

الحل:

$$d = \frac{m}{V} = \frac{5.98 \times 10^{24} \text{ kg}}{V} = 3.1885 \times 10^{18} \text{ kg / m}^3$$

$$V = \frac{5.98 \times 10^{24}}{3.1885 \times 10^{18}} = 1.87549 \times 10^6 \text{ m}^3$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Rightarrow 1.8754 \times 10^6 \text{ m}^3$$

$$r^3 = \frac{1.87549 \times 10^6}{4 \times 3.143} = 0.044735 \times 10^6 \text{ m}^3$$

$$r^3 = 0.44735 \times 10^6 \Rightarrow r = 76.5 \text{ m}$$

$$2r = 153 \text{ m} \Rightarrow 2r = 0.153 \text{ Km}$$

مسائل غير محلولة

- 1- إن جسيمات ألفا هي نواة ذرة الهليوم وتحمل شحنة (+2)، تساوي نسبة شحنتها إلى كتلتها ($4.82 \times 10^4 \text{ c/g}$) ما كتلة جسيمات ألفا ($c = \text{كولوم}$) ؟
ج: $6.64 \times 10^{-24} \text{ g}$.
- 2 - تمتص مادة ما بشدة الضوء تحت الأحمر (IR) ذا طول الموجة 6.50 m .
ما تردد هذا الضوء بالهرتز (Hz) ؟
ج: $4.62 \times 10^{13} \text{ Hz}$.
- 3 - إشارات الرادار هي إشعاع كهرومغناطيسي ذو موجات ميكروية من منطقة الطيف الميكروي، يبلغ طول موجة إشارة الرادار العادي 3.19 cm ، ما هو ترددها بالهرتز (Hz) .
ج: $9.40 \times 10^9 \text{ Hz}$.
- 4 - مصباح بخار الصوديوم يستخدم في إنارة الشوارع السكنية، وهو يصدر ضوءاً أصفر تردده $5.09 \times 10^{10} \text{ Hz}$ ، ما طول موجة هذا الضوء بالنانومتر (nm) ؟
ج: 589 nm .
- 5 - ضوء أخضر يساوي طول موجته (550 nm)، ما تردده بالهرتز ؟
ج: $5.45 \times 10^{14} \text{ Hz}$.
- 6 - تبث محطة راديو FM برامجها بتردد يساوي 93.5 MHz (ميغاهيرتز)
ما طول موجة البث (بالمتر) ؟
ج: 3.21 m .
- 7 - أحسب طاقة الفوتون بال جول لضوء أخضر له طول موجة 550 nm .
ج: $36.16 \times 10^{-20} \text{ J}$.

8 - تستخدم حديثاً أفران المايكروويف في تسخين وطهي الطعام، وفيها تمتص الإشعاعات الميكروية من قبل الرطوبة الموجودة في الطعام وبذلك يسخن الماء الذي يصبح حاراً ويسخن كذلك الطعام . كم فوتونا ذات طول موجة 3.00 mm يجب أن تمتص من قبل 1 جرام من الماء لترتفع درجة حرارته درجة مئوية واحدة ؟

ج: 6.31×10^{22} photons

9 - ما قيمة n لأجل: (a) المستوى الرئيسي K ، (b) المستوى الرئيسي M ؟
ج: 1 a) ؛ 3 b) .

10 - ماهي المستويات الثانوية التي توجد في المستوى الرئيسي $n=3$ و $n=4$ ؟

ج: $3S, 3P, 3d$: $n=3$

$4S, 4P, 4d, 4f$: $n=4$

11 - حدد قيمة n, ℓ للمستويات الثانوية التالية ؟

a) $2S$ b) $3d$ c) $5f$

ج: a) $n=2, \ell=0$, b) $n=3, \ell=2$, c) $n=5, \ell=3$

12 - ما هي القيم الممكنة للعدد m, ℓ للمستويات الثانوية التالية ؟

a) $\ell=1$ b) $\ell=3$

ج: a) $m=-1, 0, 1$ b) $m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$

13 - كم مداراً (فلكا) يوجد في المستوى الثانوي b ($\ell=5$) ؟

ج: 11

14 - اكتب التوزيع الإلكتروني لما يلي:

a) Mg b) Ge c) Cd d) Gd

ج:

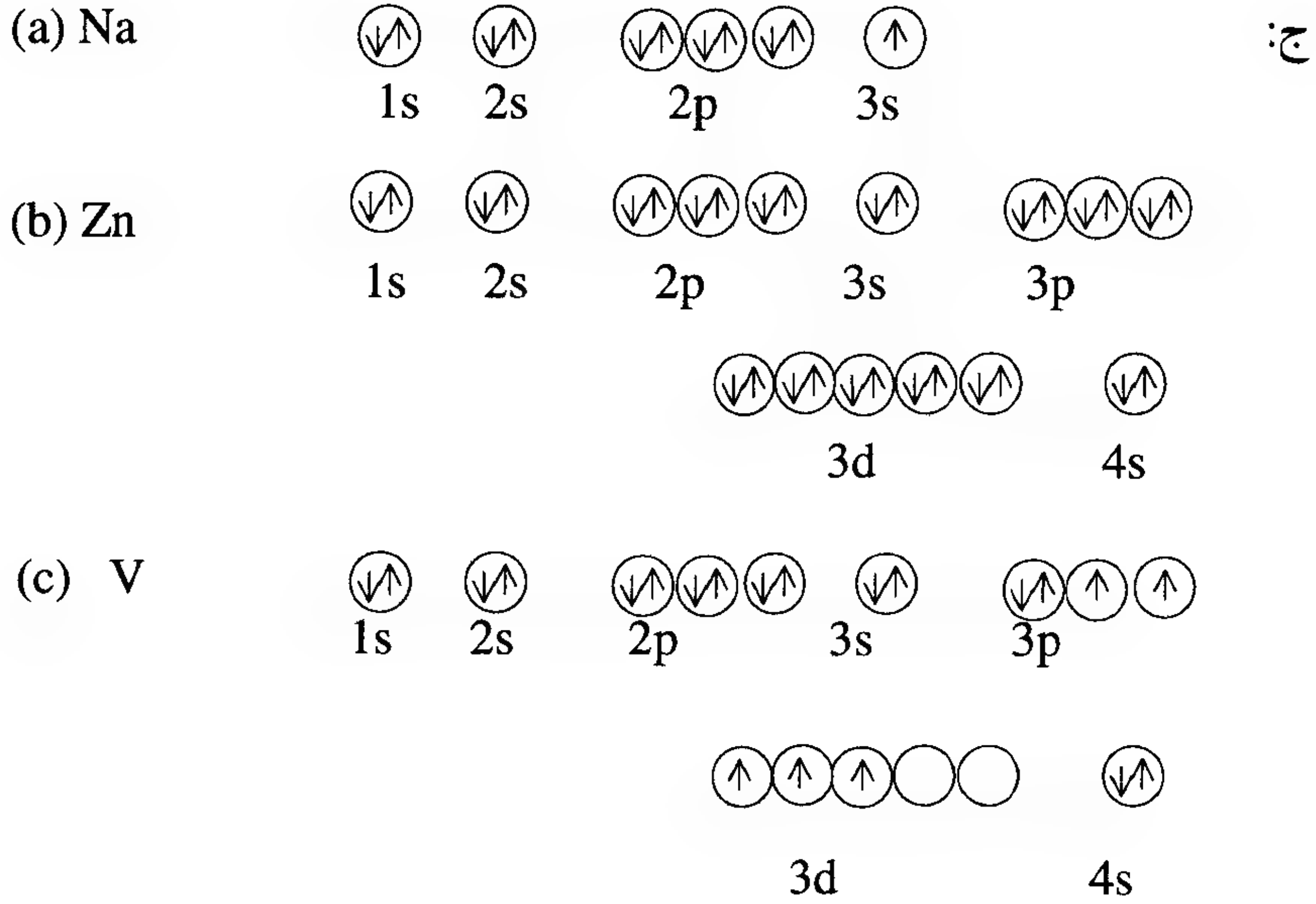
a) Mg $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2$

b) Ge $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4p^2$

c) Cd $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 5S^2 4d^{10}$

d) Gd $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 5S^2 4d^{10} 5P^6 6S^2 4f^8$

15 - اكتب المخطط المداري لكل من a) Na ، b) Zn ، c) V .



16 - اكتب التوزيع الإلكتروني المختصر لكل من: a) P ، b) Sn .

a) P: [Ne] 3s² 3p⁶ ج:

b) Sn: [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p²

17 - حدد التوزيع الإلكتروني للمدار الذي يكون الروابط ولكل من:

a) N b) Si c) Sr

ج:

a) N: 2s² 2p³ b) Si: 3s² 3p² c) Sr: 5s²

18 - اكتب التوزيع الإلكتروني المختصر لكل من: a) Ni b) Ru

a) Ni: [Ar] 3d⁸ 4s² b) Ru: [Kr] 4d⁶ 5s² ج:

19 - اكتب التوزيع الإلكتروني لمدارات الروابط لكل من:

a) Se b) Sn c) I

a) Se: 4s² 4p⁴ b) Sn: 5s² 5p² c) I: 5s² 5p⁵ ج:

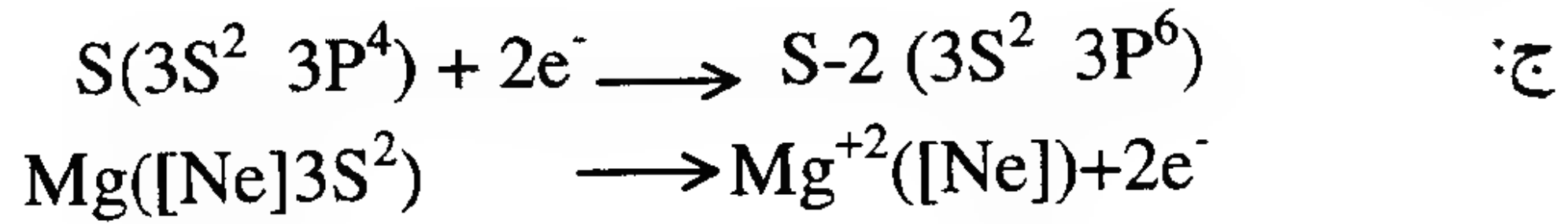
20 - استخدم الجدول الدوري لاختيار أكبر الذرات أو الأيونات في كل مجموعة .

- ج: a) Sn : a) Ge , Te , Se , Sn
b) Ga : b) C , F , Br , Ga
c) Fe : c) Fe²⁺ , Fe³⁺
d) S²⁻ : d) O , O²⁻ , S , S²⁻

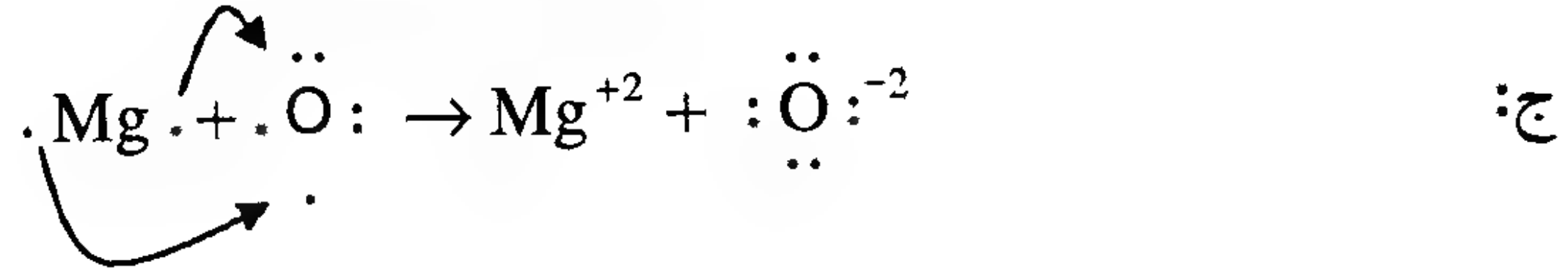
21 - استخدم الجدول الدوري لاختيار الذرة ذات طاقة التأين الأكبر مما يلي:

- a) Na , Sr , Be , Rb b) B , Al , C , Si
ج: a) Be b) C

22 - كيف يتغير التوزيع الإلكتروني لمدارات الروابط للكبريت عندما يشكل أيون S²⁻ وكيف يتغير كذلك التوزيع الإلكتروني للمغنيسيوم عندما يشكل أيون Mg²⁺ ؟



23 - ارسم التفاعل بين ذرات المغنيسيوم والأكسجين لاعطاء أيونات O²⁻, Mg²⁺ .



24 - أكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الزرنيخ (As , Z = 33) .

(أ) - اكتب المخطط الذري . (ب) - اكتب عدد الإلكترونات الفردية .

(ج) - اكتب أرقام الكم الرئيسية الأربعة للمستوى الفرعي الأخير .

25 - حدد عدد الجسيمات الأساسية للذرات التالية N ، Si واكتب التوزيع

الإلكتروني، ثم ارسم المخطط المداري لها، واكتب عدد الإلكترونات الفردية . اكتب كذلك أرقام الكم الرئيسية الأربعة لهذه الذرات .

26- اكتب التوزيع الإلكتروني والمخطط المداري لذرة الكوبالت (Co , $Z = 22$)،
ثم حدد عدد الجسيمات الأساسية e^- , P^+ , n° وبين عدد الإلكترونات الفردية
و كيف يكون للكوبالت تكافؤين 2 و 3 ؟ ثم اكتب الأرقام الكوانتية الأربعة
الرئيسية لذرة الكوبالت .

27- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة اليود (I , $Z = 53$)، ثم حدد عدد
الجسيمات الأساسية e^- , P^+ , n° ، وبين عدد الإلكترونات الفردية و اكتب المخطط
المداري . و اكتب أيضاً الأرقام الكوانتية الأربعة الرئيسية لهذه الذرة .

28- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الحديد (Fe , $Z = 26$)، ثم حدد عدد
الجسيمات الأساسية e^- , P^+ , n° . وبين عدد الإلكترونات الفردية و اكتب
المخطط المداري، ثم وضح لماذا يأخذ الحديد تكافؤين 2 و 3 . و اكتب الأرقام
الكوانتية الأربعة الرئيسية لذرة الحديد ؟

29- اكتب التوزيع الإلكتروني لذرة الزئبق (Hg , $Z = 80$)، ثم حدد عدد
الجسيمات الأساسية e^- , P^+ , n° ، وبين عدد الإلكترونات الفردية و اكتب المخطط
المداري، ثم وضح لماذا يأخذ الزئبق تكافؤين 1 و 2 . و اكتب الأرقام الكوانتية
الأربعة الرئيسية لذرة الزئبق .

30- اكتب المخطط المداري المختصر لكل من: Sb . Ba . Se . Al

31- اكتب المخطط المداري لكل من Ni و As .

32- اكتب التوزيع الإلكتروني لكل من الذرات التالية: Ni . Cs . Ge . Br

33- ماهو التوزيع الإلكتروني للعنصر الذي له أعداد الكم الأربعة الرئيسية لإلكترونات المستوى الفرعي الأخير الآتية .

(a)	n	ℓ	m_ℓ	m_s
	3	1	+1,0,-1	$\pm \frac{1}{2}, \pm \frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$
(b)	4	0	0	$+\frac{1}{2}$

34- عرف الذرة التي لها التوزيع الإلكتروني في المستويات الرئيسية الأخيرة للطاقة .

ج:

(a) $3S^2 3P^5$	(Cl)
(b) $3S^2 3P^6 3d^5 4S^2$	(Mn)
(c) $3S^2 3P^6 4S^2$	(Ca) ✓
(d) $3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2$	(Zn) ✓
(e) $3S^2 4P^6$	(Kr)
(f) $5S^2 5P^6$	(Ze)
(g) $4S^2 4P^6 4d^{10} 5S^2$	(Cd)

الباب الخامس

بنية المركب الكيميائي

(نظرية الروابط)

STRUCTURE OF THE CHEMICAL COMPOUNDS

مقدمة

تعرضنا في الفصل السابق لدراسة التوزيع الإلكتروني للذرات وعلاقة هذا التوزيع بتكافؤ الذرة ، ثم وضعنا تصوراً لتحديد مكان الإلكترون حول النواة لأي ذرة من ناحية موقع الإلكترون في المستويات الرئيسية والفرعية للطاقة والمدار والحركة المغزلية ، وحيث إن العناصر (Elements) تتكون من ذرات ، نكون قد درسنا بنية أصغر وحدة للعنصر أو بنية الذرة ، بالإضافة لدراستنا لمكونات النواة ، وبما أن المادة الكيميائية يمكن أن تكون على شكل عنصر وأصغر وحدة فيه هي الذرة (Atom) مثل : C , Fe , Al , Cu , S أو على شكل مركب مثل : H_2O , HCl , Na_2CO_3 , H_2S وأصغر وحدة فيه هي الجزيء (Molecule) .

سندرس بنية الجزيء من ناحية ترابط ذراته مع بعضها أي أنواع الروابط (Chemical Bonds) ، والشحنة التي يحملها الجزيء (متعادلاً كان أم أيوناً موجباً أو سالباً) وشكل الجزيء الهندسي والرنين (Resonance) إن وجد .

ترتبط ذرات أي جزيء أو أيون بتلامس أو تلاقي الأطراف الخارجية لهذه الذرات ولذلك نستطيع أن نقول بأن الإلكترونات الخارجية للذرات أو إلكترونات التكافؤ (Valence Electrons) هي التي تتلامس أو تتداخل مع بعضها أما الإلكترونات الداخلية أو ما يسمى بالإلكترونات اللب (Core Electrons) فإنها لا تدخل في هذه العملية الاتحادية ، وتكون ما يسمى ببنية الجزيء

(Structure of the Molecules) أو بنية لويس Lewis Structure ويمكن تقسيم أنواع الروابط الكيميائية (Chemical Bonds) إلى ثلاثة أنواع

أنواع الروابط Chemical Bonds

تقسم الروابط الكيميائية إلى ثلاثة أنواع

- (1) الرابطة الأيونية (Ionic Bond) .
- (2) الرابطة التساهمية (Covalent Bond)
- (3) الرابطة التناسقية أو التساندية (Coordinate Bond)

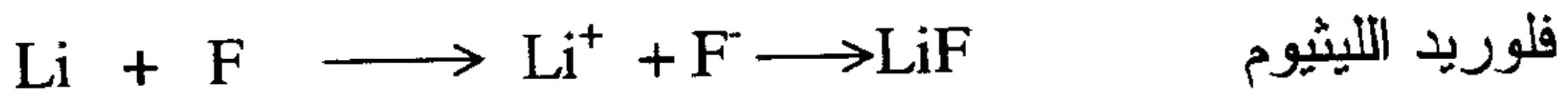
1- الرابطة الأيونية : Ionic Bond

تختلف الرابطة الأيونية عن التساهمية ، وذلك بانتقال إلكترون أو أكثر من ذرة فلز (عنصر) إلى ذرة لافلز وتصبح بذلك الذرة التي تفقد إلكترونات أيوناً موجباً (Cation) وتصبح الذرة التي تكسب إلكترونات أيوناً سالباً (Anion) .

مثال : ذرة الليثيوم تفقد إلكترونات وتتحول إلى أيون موجب (Cation) :

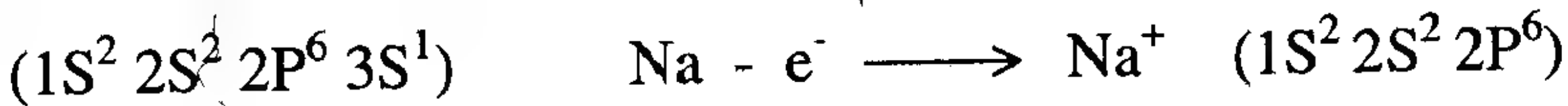


بينما نرى أن ذرة الفلور تكتسب هذا الإلكترون وتتحول إلى أيون سالب (Anion) ، (يمثل النيون $1S^2 2S^2 2P^6$) .

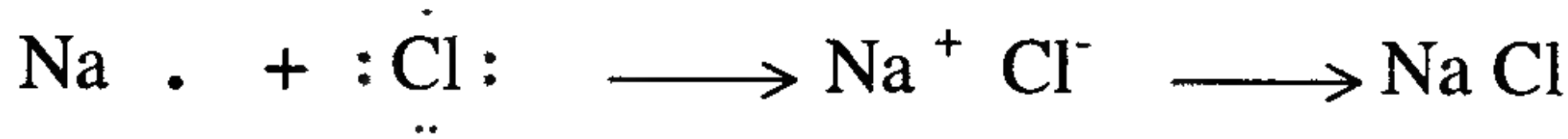
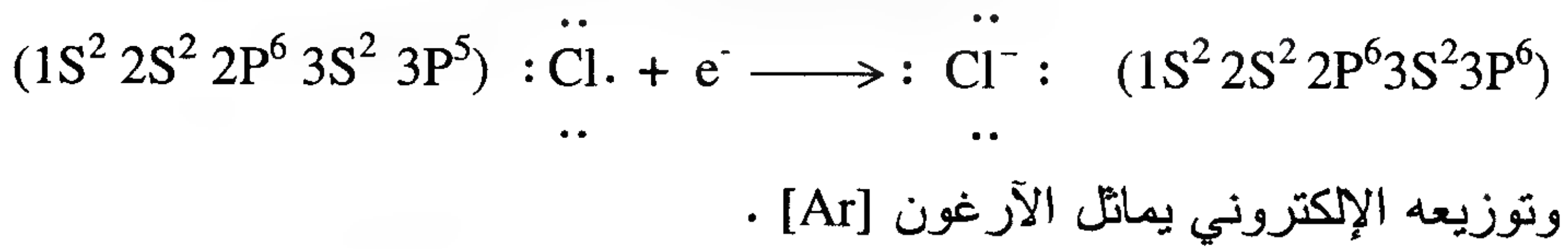


{ $Li^+ F^-$ } القوة الدافعة لتكوين الرابطة الأيونية هنا هو اتحاد فلز له طاقة تأين منخفضة مع لافلز له ألفة إلكترونية عالية .

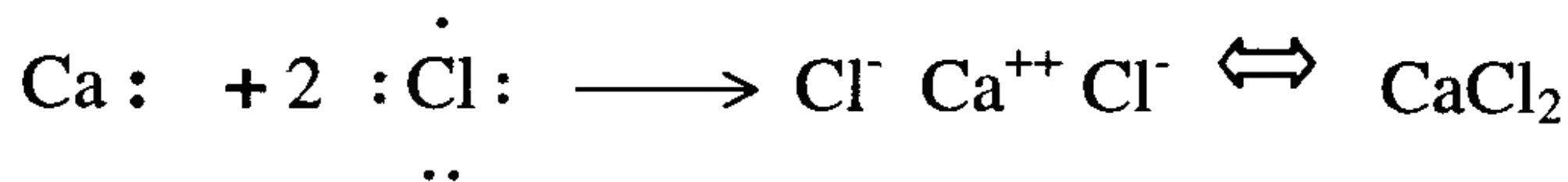
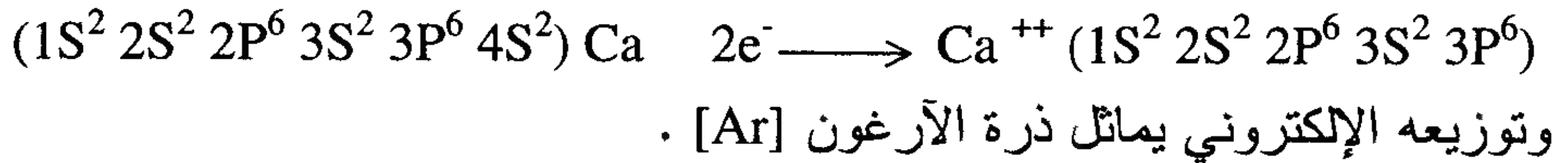
مثال آخر : كلوريد الصوديوم :



التوزيع الإلكتروني يمثل النيون [Ne] .



مثال آخر : كلوريد الكالسيوم : CaCl_2



(Covalent Bond)

2- الرابطة التساهمية :

واضح من اسم الرابطة أن ذرتين تشتركان معاً في تكوين رباط بالمساهمة المتساوية (Equal Contributions) لإلكترونين نتيجة للتجاذب بين هذه الإلكترونات المكونة للرابطة ونواة كل من الذرتين المترابطتين . والقوة الدافعة لهذا الترابط هي أن يصل التوزيع الإلكتروني للذرات المرتبطة في المدارات الأخيرة إلى عدد يماثل العدد الموجود في بنية الغاز النبيل (قاعدة الثمانية) (The Octet Rule) الذي يلي هذه الذرات في الجدول الدوري وتنخفض بذلك طاقة الجزيء إلى حد أدنى ويغدو الجزيء أكثر استقراراً وتصل كل ذرة إلى حالة من الاستقرار بمساهمتها في بنية الجزيء أكثر من الحالة المنفردة لكليهما . نوضح حالة الاستقرار للذرات في بنية الجزيء من خلال ارتباط ذرتي الهيدروجين لتكوين جزيء الهيدروجين .



عندما تقترب الذرتان من بعضهما ، فإن إلكترون كل ذرة (الوحيد الخارجي) يقع تحت تأثير جذب نواتي الذرتين المرتبطتين وبذلك يصبح حول كل ذرة عدد من الإلكترونات مقداره $(2e^-)$ ، وهكذا تتشابه مع ذرة الهيليوم (الغاز

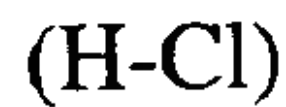
النبيل الذي يليه في الجدول الدوري) ويحسب الزوج الإلكتروني تابعاً للذرة الأولى وفي نفس الوقت تابعاً للذرة الثانية أي أنه يصبح لكل ذرة إلكترونان خارجيان وهكذا يتم إشباع الذرة بملء مداراتها ، ونرمز للرابطة التساهمية بخط صغير (-) بين الذرتين دلالة على وجود $(2e^-)$.

$(2e^-)$ تحتسب حول كل ذرة H)

مثال آخر : تكون جزيء الكلور: إن التوزيع الإلكتروني لكل ذرة كلور هو $(K.L.M = 2.8.7)$ أي يوجد 7 إلكترونات في المدار الأخير ، فإذا ارتبطت ذرتان مع بعضهما (وهذا وضع مفضل من ناحية خفض مستوى الطاقة ومن ثم يؤمن أفضل استقرار لذرتي الكلور أي جزيء الكلور) تقدم كل ذرة إلكترون للمساهمة فيه مع ذرة الذرة الأخرى ، وهكذا يصبح حول كل ذرة ثمانية إلكترونات (قاعدة الثمانية) ويصبح الترتيب الإلكتروني $(2.8.8)$ مثلها مثل ذرة غاز الأرجون Ar الغاز النبيل الذي يليها في الجدول الدوري

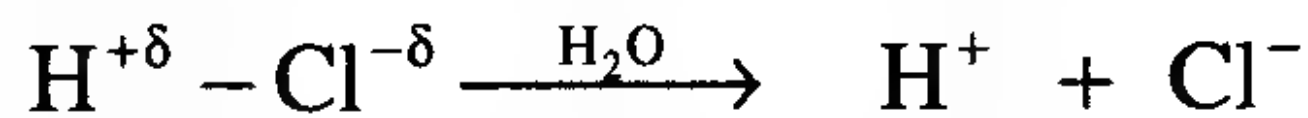


من المثلين السابقين للرابطة التساهمية نجد أن الرابطة المكونة من إلكترونين بمساهمة كل ذرة بإلكترون وبما أن الذرتين متشابهتان تكون فيها الكثافة الإلكترونية بين الذرتين متساوية وتدعى هذه الرابطة بالرابطة التساهمية غير المستقطبة (Non Polar Covalent Bond) ، أما إذا كانت الكثافة الإلكترونية غير متساوية بين الذرتين ويحدث هذا عندما تكون الذرتان مختلفتين وإحدهما أكثر كهروسالبية من الأخرى مثل جزيء $(H - Cl)$ فندعو الرابطة في مثل هذه الحالة بالرابطة التساهمية المستقطبة (Polar Covalent Bond) .

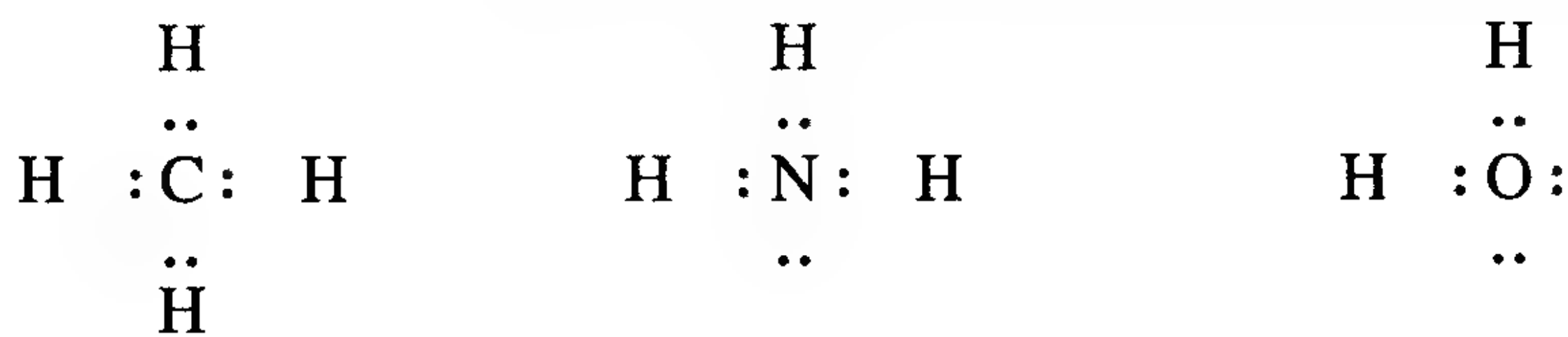


وفي مثل هذا الجزيء تتزاح الغمامة الإلكترونية المحيطة بالذرتين أكثر نحو الذرة الأكثر كهروسالبية (ذرة الكلور) وبذلك تكتسب ذرة الكلور شحنة جزئية سالبة (δ^-) وذرة الهيدروجين شحنة جزئية موجبة (δ^+) بسبب نقص

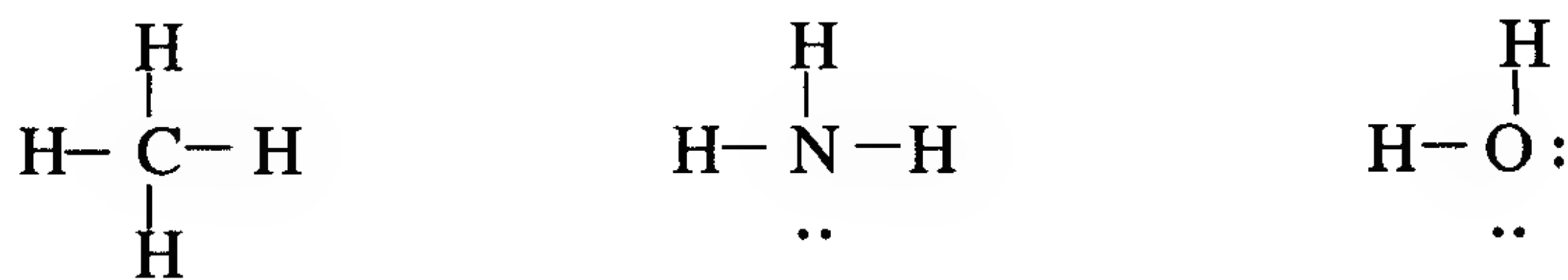
الكثافة الإلكترونية حولها $(\text{H}^{+\delta} - \text{Cl}^{-\delta})$ ، وفي حالة انحلال غاز كلور الهيدروجين في الماء (وهو قطبي أيضاً) يكون الانزياح في حده الأقصى ونجد أن :



ويتأين محلول حمض الهيدروكلوريك في الماء تأيناً تاماً إلى H^+ و Cl^- .
وبدراستنا لطريقة تكوّن جزيء H_2 و Cl_2 و HCl نكون قد وصلنا إلى ما يسمى
ببنية الجزيء أو بنية لويس لهذه المركبات . بقي أن نذكر أن الرابطة التساهمية في
المركب يمكن أن تنشأ من ترابط ذرة مع عدة ذرات أخرى .

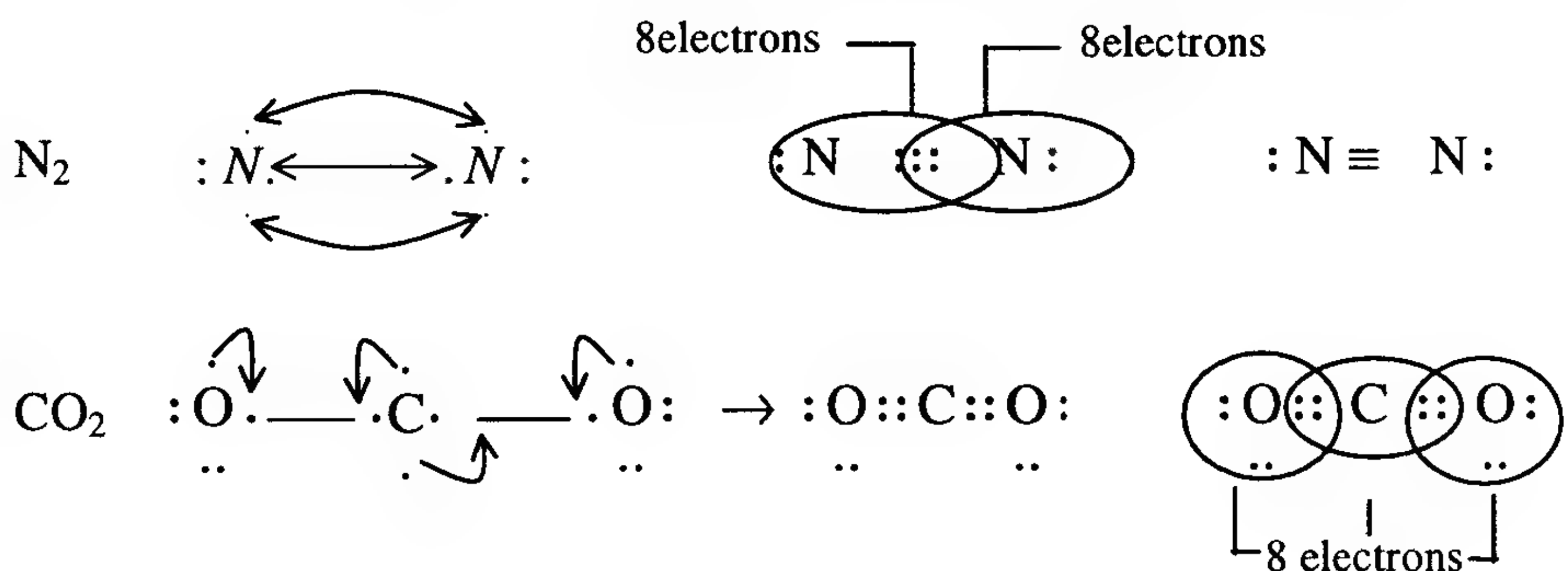


or



water
ماء

كما ويمكن للرابطة التساهمية أن تكون مزدوجة (=) أو ثلاثية (≡) وذلك عندما تساهم كل ذرة بإلكترونين أو ثلاثة إلكترونات ، مثل (N_2 , CO_2) .

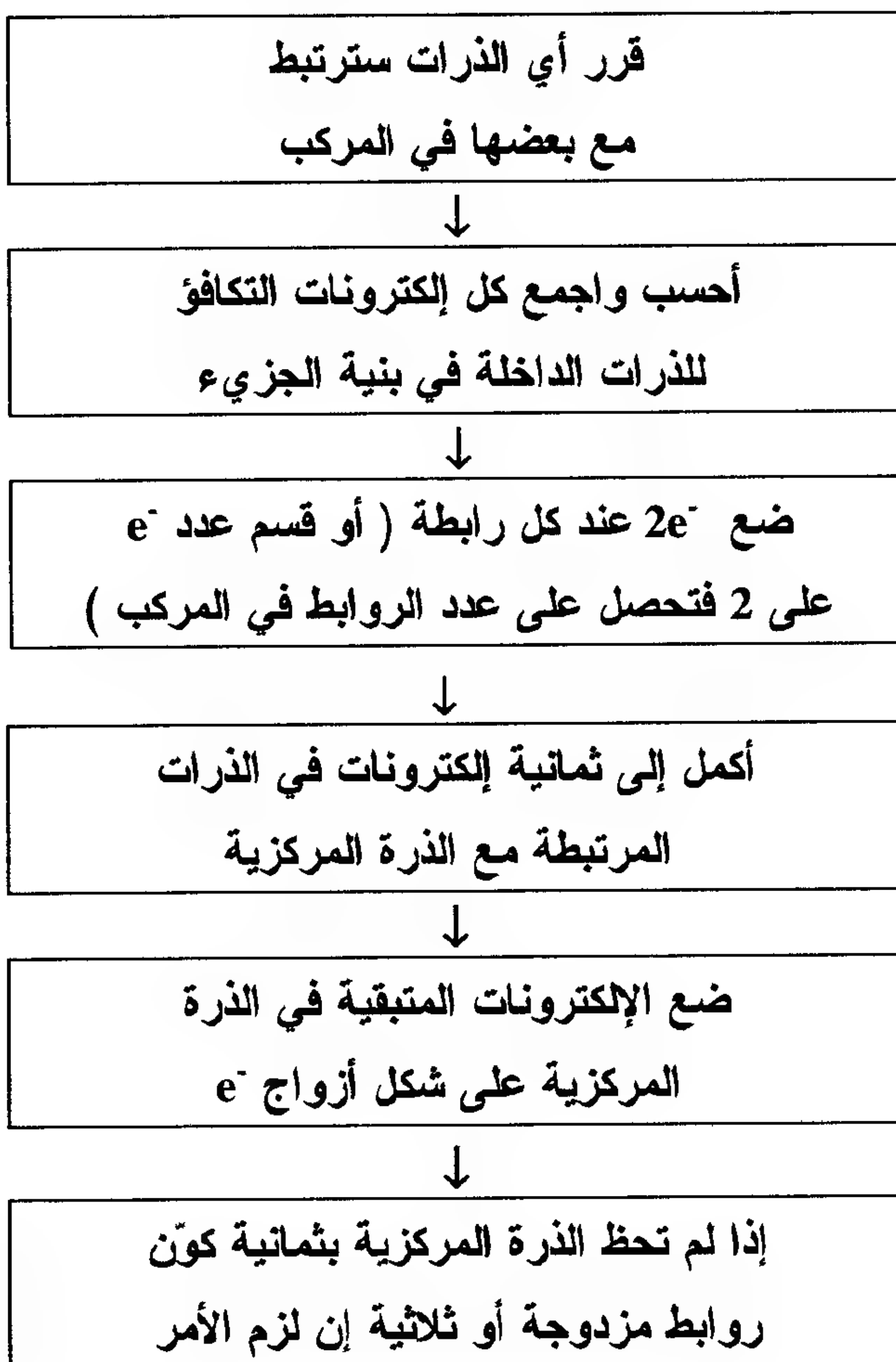


وتُتبع الخطوات التي يوضحها الجدول (5-1) من أجل رسم بنية لويس لأي مركب كيميائي .

ويجب أن نأخذ بعين الاعتبار ما يلي :

- 1 - إذا كان الجزيء أيوناً سالباً (Anion) نضيف إلى عدد إلكترونات التكافؤ عدداً يماثل الشحنة التي يحملها الأيون .
- 2 - إذا كان الجزيء أيوناً موجباً (Cation) نطرح من عدد إلكترونات التكافؤ عدداً يماثل الشحنة التي يحملها الأيون الموجب .

الجدول (5-1) : المخطط الذي يتبع عند رسم بنية لويس لأي مركب كيميائي



3 - يبدأ بتوزيع إلكترونات التكافؤ (التي تشكل الروابط) على ذرات الجزيء بحيث تأخذ ذرة الهيدروجين ($2e^-$ دوما) وأي ذرة أخرى سيكون نصيبها (8) إلكترونات .

4 - الذرة المركزية هي التي تكتب أولا .

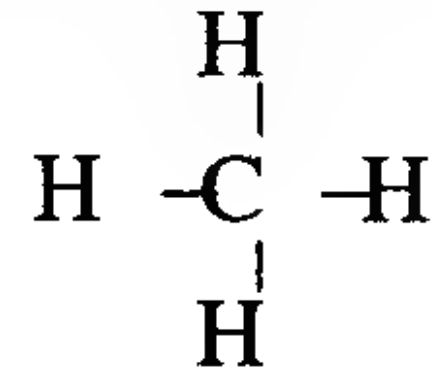
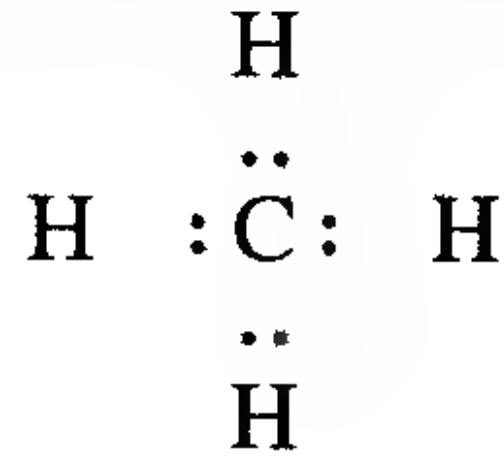
مثال : في جزيء الميثان المذكور سابقا (وهو جزيء متعادل) نجد :

ذرة الكربون تساهم في $4e^- : 4 \times 1 = 4e^-$

ذرة الهيدروجين تساهم في $4e^- : 1 \times 4 = 4e^-$

المجموع $8e^-$

إذن يوضع حول كل ذرة هيدروجين $2e^-$ وحول الذرة المركزية $8e^-$ فنجد :

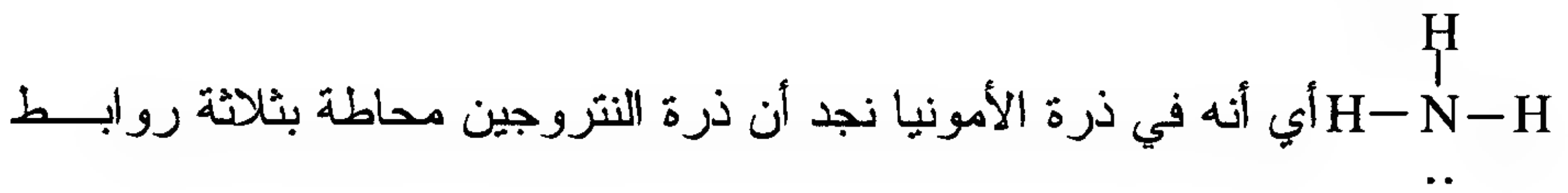


methane

وبنفس الطريقة يمكن رسم صيغة (أو بنية) جزيء H_2O وغيرهما وستوضح الأمثلة المحولة ما ذكرناه سابقا .

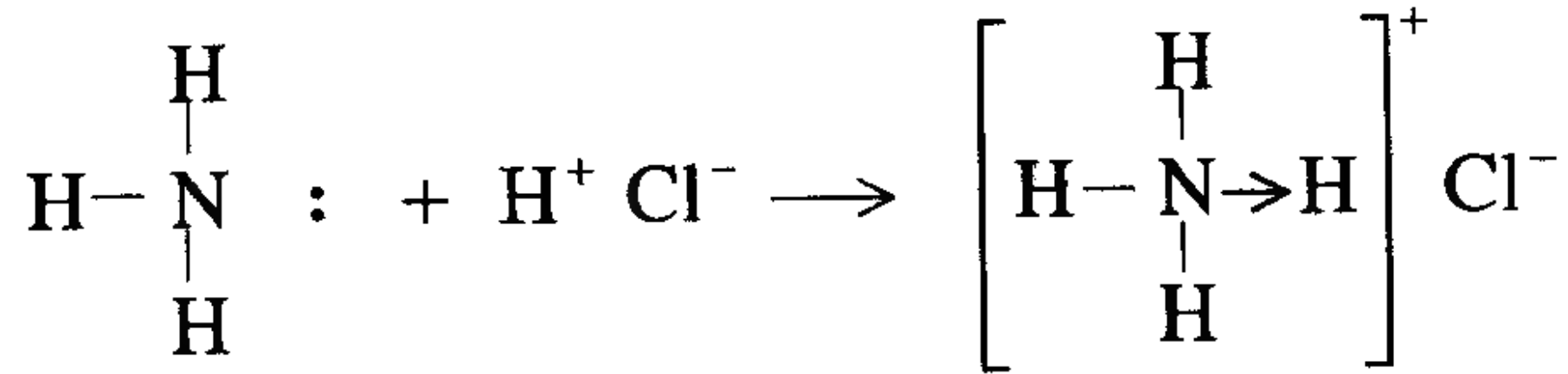
3 - الرابطة التساندية (التناسقية) : Coordinate Covalent Bond

عندما رسمنا بنية لويس لجزيء الأمونيا NH_3 رسمناه بهذا الشكل :



تساهمية وزوج وحيد من الإلكترونات (Lone Pair) وهما سبب قاعدية الأمونيا حيث يمكن للنيتروجين أن يدفع الزوج الإلكتروني غير المرتبط ليساهم به برابطة تساندية مع ذرة تحتاجها .

مثال : إذا عرّضنا غاز الأمونيا لمحلول حمض الهيدروكلوريك ، فإن جزيء الحمض المتأين يكتف نفسه بحيث يقترن أيون الهيدروجين H^+ مع ذرة النيتروجين في الأمونيا ويرتبط أيون الهيدروجين مع ذرة النيتروجين برابطة تناسقية مكوناً مركب كلوريد الامونيوم .



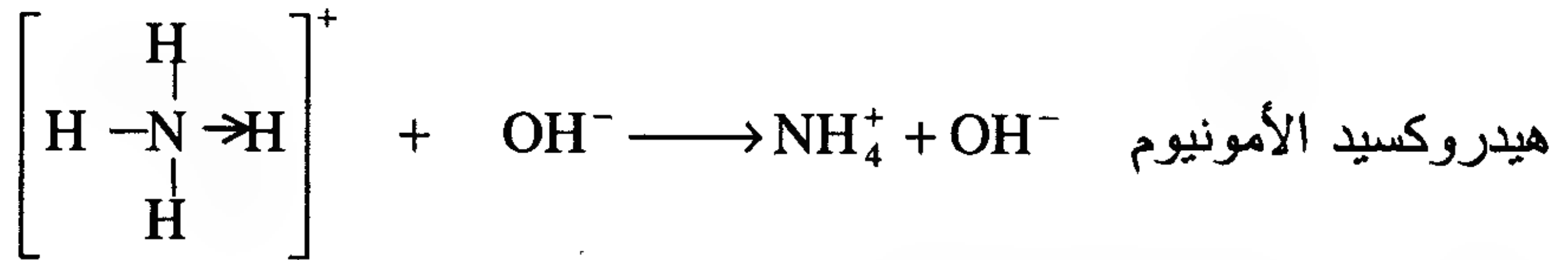
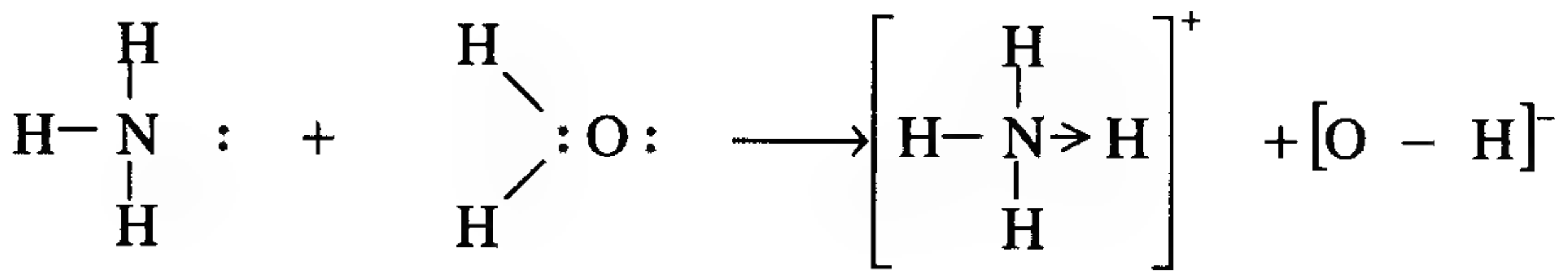
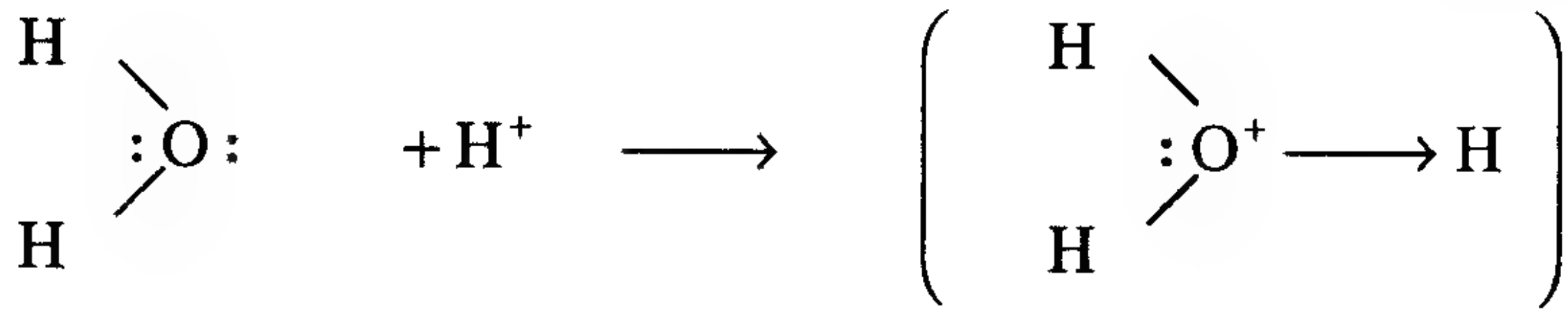
والرابطة التناسقية تُرسم على شكل سهم يمثل اتجاهه مصدر الإلكترونات المكوّنة للرابطة وهي بمجرد أن تتكون لا تختلف عن الرابطة التساهمية إلا من حيث بيان مصدرها وتكوينها وتتقاسم الذرتين الهيدروجين والنيتروجين إلكترونات هذه الرابطة التناسقية ، وبذلك يصبح عدد الإلكترونات المحيطة بذرة النيتروجين في أيون الأمونيا 4 بدلاً من 5 ، ويكون الأيون كله موجب الشحنة ويرتبط بأيون الكلور Cl^- بالرابطة الأيونية ، وهكذا نرى أن جزيء كلوريد الأمونيوم يمثل جميع أنواع الروابط التي سبق ذكرها وهي :

- ثلاثة روابط تساهمية (ارتباط ثلاث ذرات هيدروجين مع ذرة النيتروجين)
- رابطة تناسقية (ارتباط ذرة الهيدروجين الرابعة مع ذرة النيتروجين)
- رابطة أيونية (ارتباط أيون الأمونيا NH_4^+ مع أيون Cl^-)

وتنشأ هذه الرابطة في بعض الحالات التي تكون فيها ذرة في جزيء ما مالكة لزوج وحيد من الإلكترونات (Lone Pair) بينما تمتلك الذرة الأخرى في الجزيء الآخر مداراً فارغاً (Vacuum Unfilled Orbital) أو غير ممتلئ ، وعند اقتراب الذرات أو الجزيئات من بعضها يتم تكوين رباط بين الذرة المانحة مع الذرة الأخرى المستقبلية ، ويتكوّن ما يسمى بالرباط التساندي (التناسقي) أو التعاوني ويمثل بسهم اتجاهه يدل على مصدر الإلكترونات المكوّنة للرابطة .

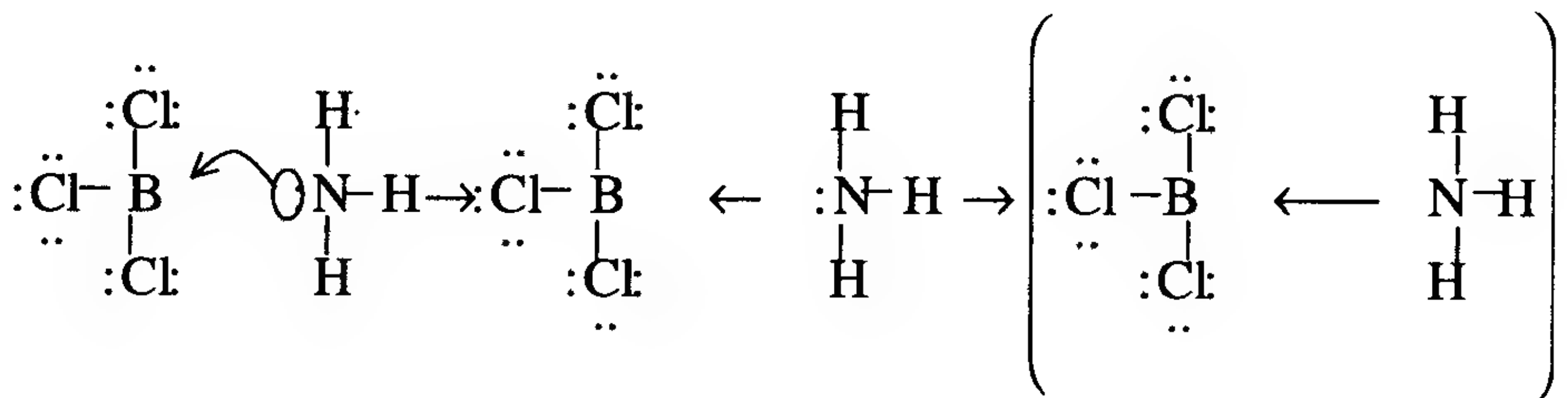
مثال آخر على الارتباط التساهمي (التساندي أو التناسقي) :

أيون الهيدرونيوم



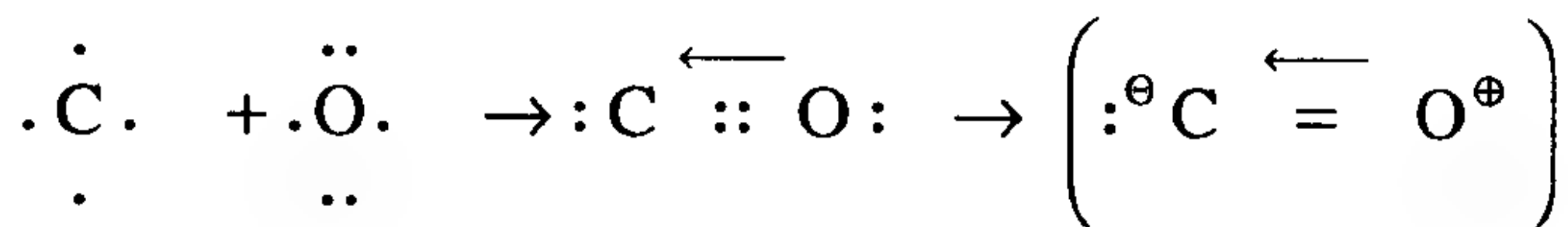
هيدروكسيد الأمونيوم

- الأمونيا - ثلاثي كلوريد البورون :



أمونيا ثلاثي كلوريد البورون Ammonia Boron Trichloride

- أول أكسيد الكربون



4- الشكل الهندسي للجزيء والزاوية بين الروابط :

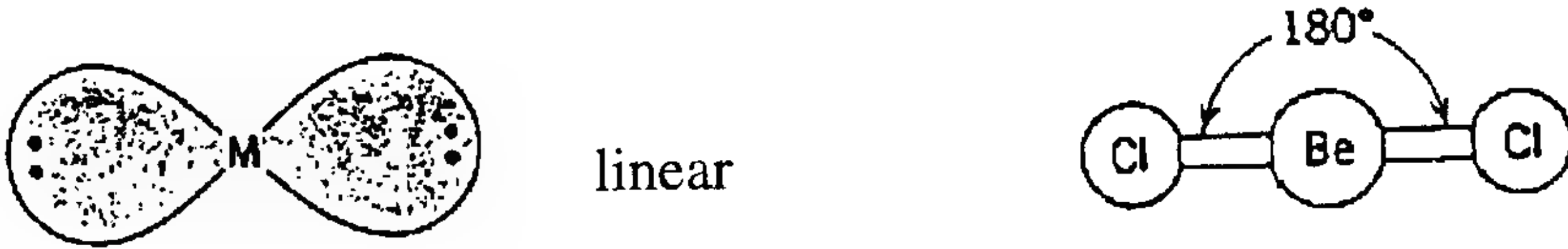
بعد أن تمكنا من معرفة بنية لويس لأي مركب وفقا للقواعد التي ذكرناها نستطيع الآن أن نحدد الزاوية بين الروابط وأيضا نتوقع الشكل الهندسي للجزيء وهو هدف رئيسي لدراستنا للروابط الكيميائية بعد رسم بنية لويس وذلك باستخدام نظرية تنافر زوج الإلكترونات لغلاف التكافؤ -Valence Shell Electron- Pair Repulsion Theory (VSEPR) وهي تتلخص في أن أزواج الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية تتنافر نظرا لكونها إلكترونات تحمل شحنات سالبة ومن ثم تحاول أن تبتعد عن بعضها ما أمكن ذلك . والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بين أزواج هذه الإلكترونات ، هو الذي يحدد الشكل الهندسي للجزيء .
وبتطبيق هذه النظرية على بعض المركبات نستطيع أن نعلم الشكل الهندسي للجزيء ومن ثم الزاوية بين الروابط .

4-1- جزيء كلوريد البريليوم BeCl_2 : (زوجي الإلكترونات حول الذرة المركزية)

عدد الإلكترونات الخارجية المكونة لروابط الجزيء $16e = 2 + 7 + 7$

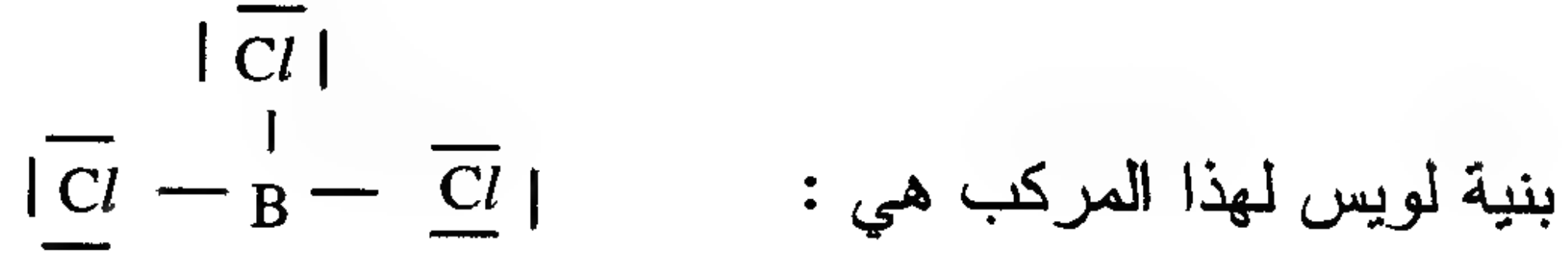
تكون الذرة المركزية Be محاطة برابطتين تساهميتين والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد بينهما نتيجة التنافر بين إلكتروناتها هو الشكل المستقيم وتكون الزاوية بين الروابط 180° . ولذلك يكون الشكل الهندسي لجزيء BeCl_2 خطا

مستقيما (Linear) والزاوية بين الروابط 180° $\text{Cl}-\text{Be}-\text{Cl}$ BeCl_2

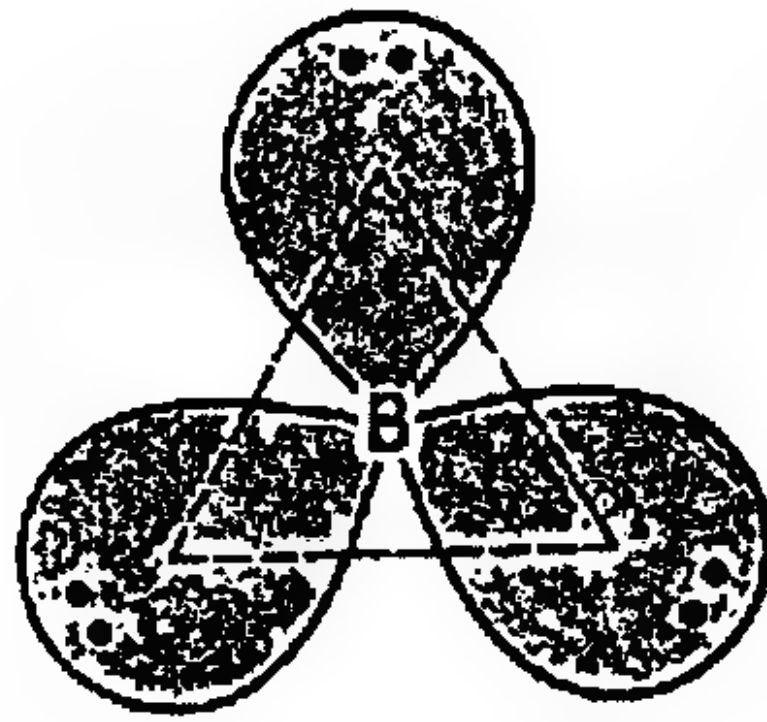


وهذا يشكل أحد شواذ قاعدة لويس حيث الذرة المركزية محاطة بأربعة إلكترونات فقط بدلا من ثمانية .

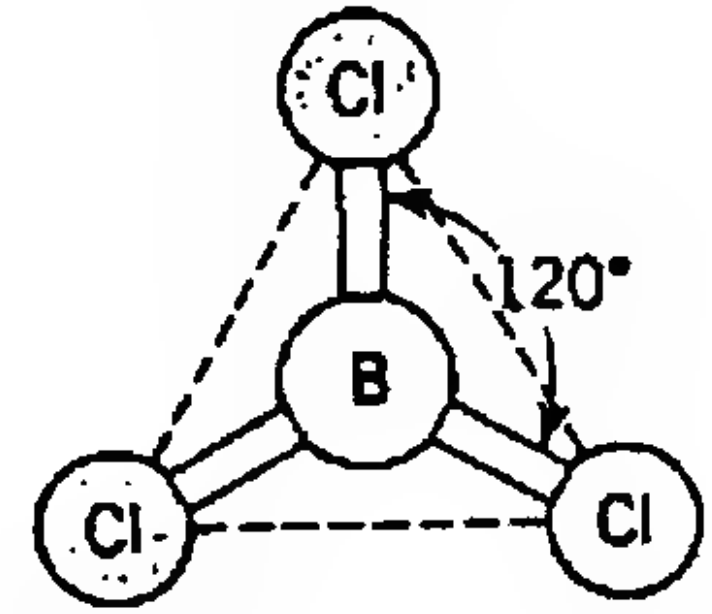
2-4- ثلاثي كلوريد البورون BCl_3 : (ثلاثة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية) عدد الإلكترونات الخارجية $26 e = 5 + (3 \times 7)$



وتكون الذرة المركزية (B) محاطة بثلاثة روابط تساهمية والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بُعد بين هذه الروابط هو مثلث متساوي الأضلاع تكون الذرة المركزية في وسط مستوى المثلث ، والذرات الثلاث الأخرى تقع عند رؤوس هذا المثلث وتكون الزاوية بين هذه الروابط 120° .



Planar triangular

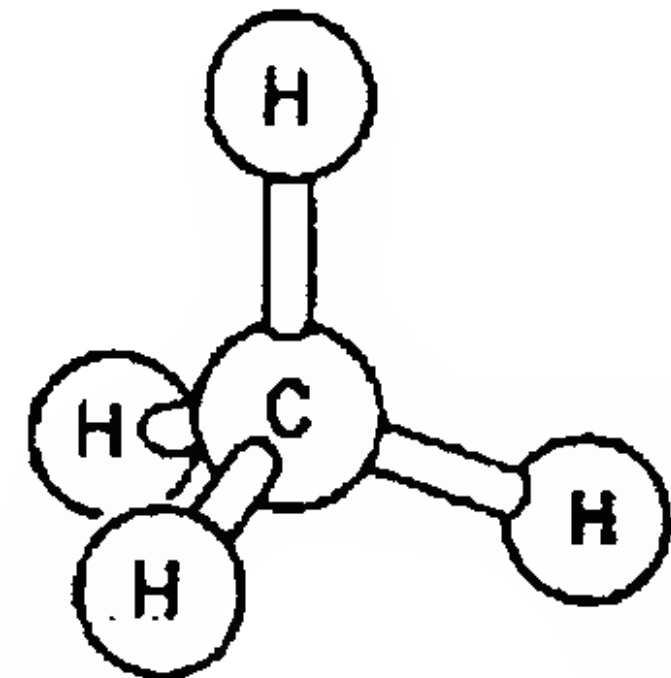
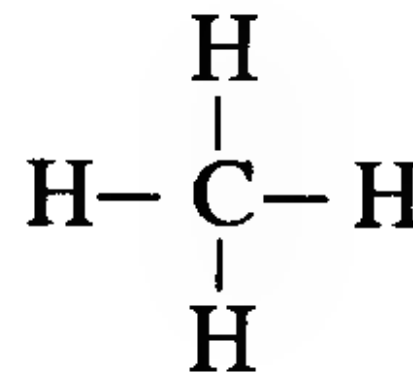
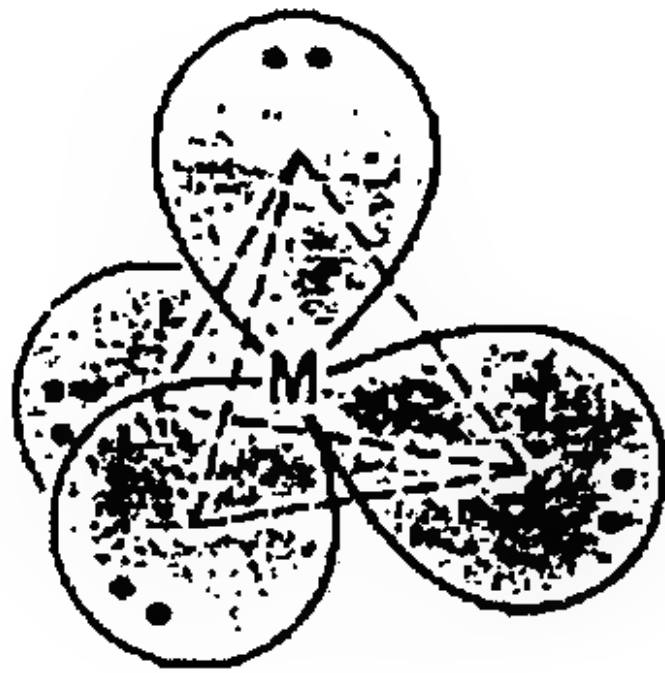


3-4- غاز الميثان CH_4 : (أربعة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية)

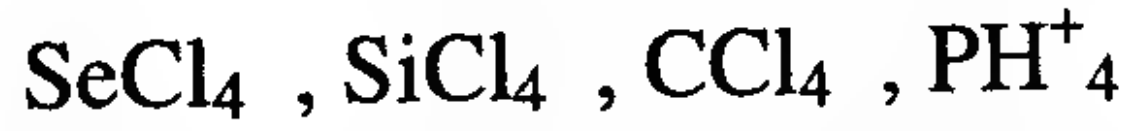
$$8 e = 4 + (4 \times 1)$$

عدد الإلكترونات الخارجية =

وتكون الذرة المركزية (C) محاطة بأربعة روابط أو أربعة أزواج من الإلكترونات ، ونظراً لنتافر إلكترونات هذه الروابط ، فإن الشكل الهندسي



الذي يسمح بأكبر بعد بين هذه الروابط هو شكل رباعي السطوح ، تكون الذرة المركزية في مركز الشكل الرباعي والذرات المحيطة بالذرة المركزية تقع عند رؤوس هذا الشكل وهذا المثال ينطبق على المركبات :

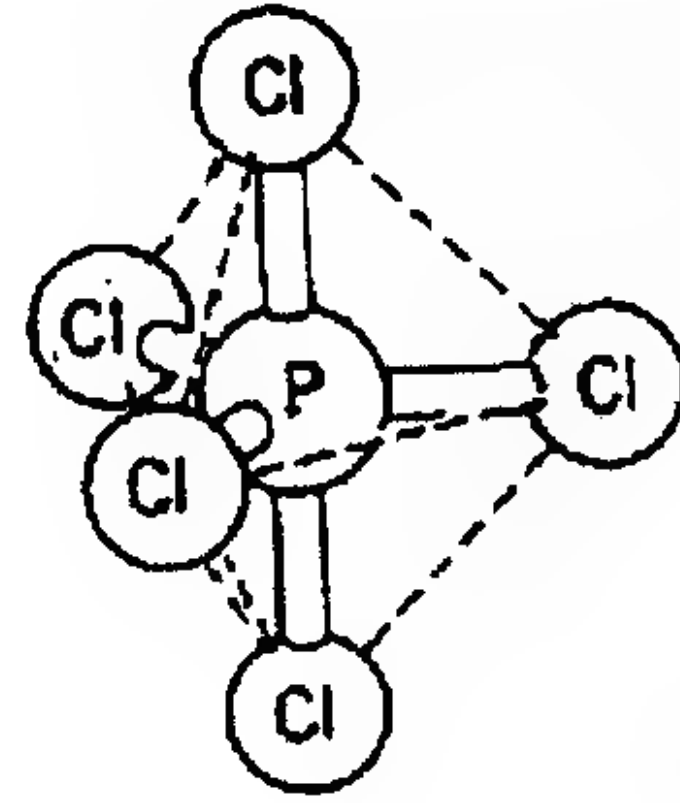
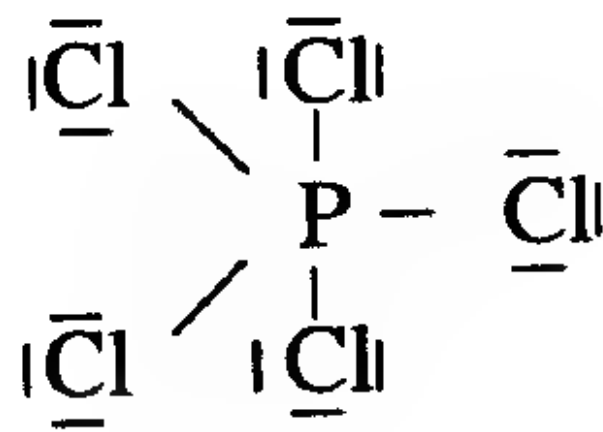
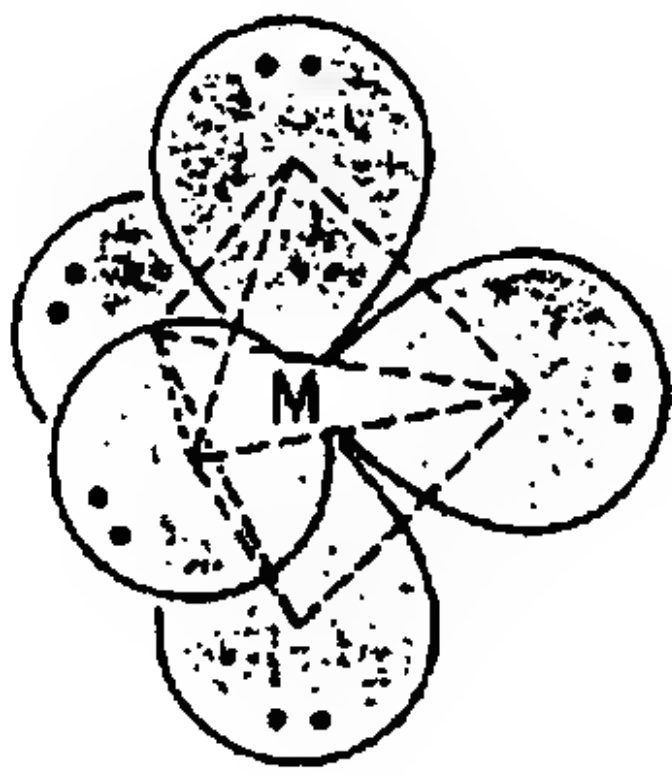


والزاوية بينهما هي زاوية الشكل رباعي السطوح وهي 109.5°

4-4- خامس كلوريد الفوسفور PCl_5 : (خمس أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية)

$$\text{عدد الإلكترونات الخارجية} = 5 + (7 \times 5) = 40 \text{ e}^-$$

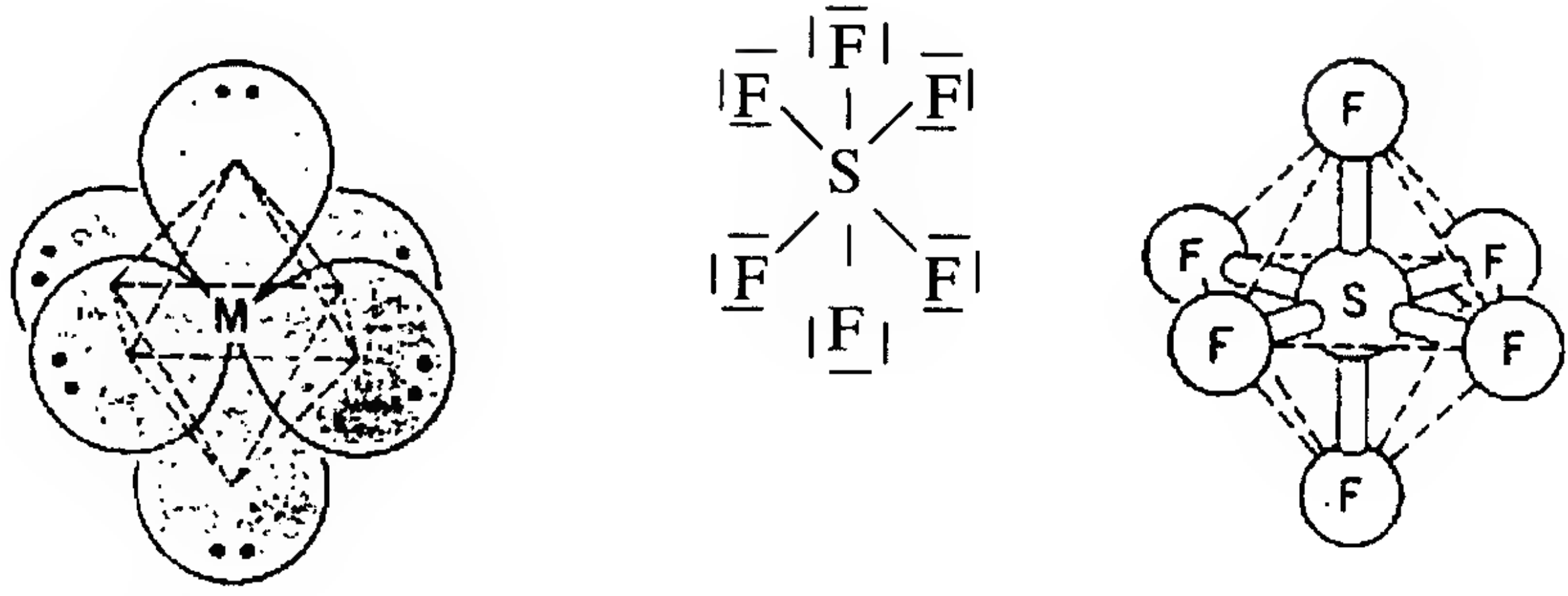
تكون الذرة المركزية P محاطة بخمس أزواج من الإلكترونات والشكل الهندسي الذي يسمح بأكبر بعد أو الذي يكون فيه التنافر في حده الأدنى هو ثنائي هرم (مثلثي) .



4-5- سداسي فلور الكبريت SF_6 : (ستة أزواج من الإلكترونات حول الذرة المركزية).

$$\text{عدد الإلكترونات الخارجية} = 6 + (6 \times 7) = 48 \text{ e}^-$$

يكون لمركب سداسي فلوريد (أوفلور) الكبريت شكل ثماني السطوح أو ثنائي هرم (رباعي السطوح) وعموماً فإن الزاوية بين الروابط تتحدد بعدد الإلكترونات المحيطة بالذرة المركزية سواء كانت تشارك في روابط أم لا ، بينما يتحدد الشكل الهندسي بعدد الذرات المحيطة بالذرة المركزية .



4-6- الشكل الهندسي عندما توجد إلكترونات غير مشاركة في الروابط :

(أ) الحالة التي تكون فيها الذرة المركزية

محاطة بأربعة أزواج من الإلكترونات :

زوج واحد منها لا يشارك في الرابطة ،

ومثال ذلك الأمونيا ، إن الشكل الهندسي

الذي يسمح بأكبر بعد بين أزواج الإلكترونات

الأربعة هو شكل رباعي السطوح ،

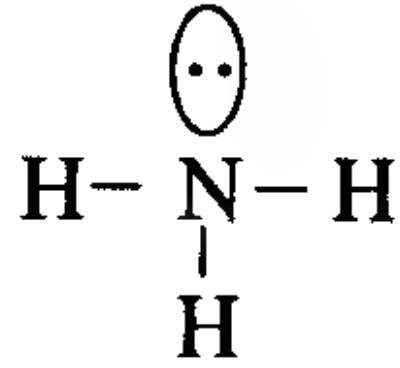
وحيث إن أحد هذه الأزواج (Lone Pair)

لا يشارك في رابطة ولا بد له أن يشكل حجما حول الذرة المركزية أكبر

من الرابطة فهو لذلك يدفع الروابط إلى الداخل فتقل الزاوية بينهما عن 109.5° وقد

وجد أنها تساوي 107° ويسمى

الشكل الهندسي هرمي Pyramidal .



(ب) الحالة التي تكون فيها الذرة المركزية

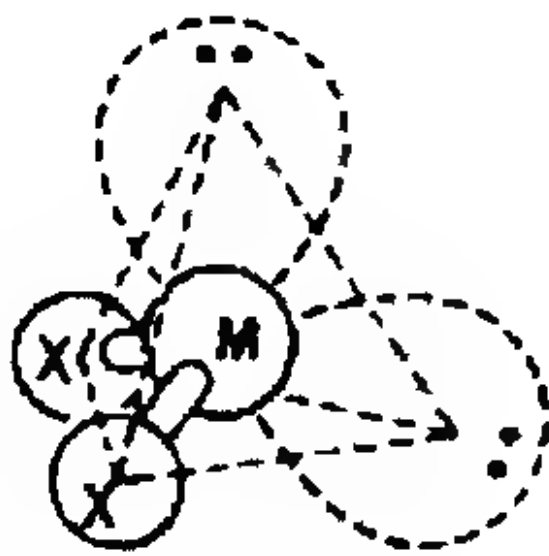
محاطة بأربعة أزواج من الإلكترونات

(إثنان منهما لا يشاركان في روابط) .

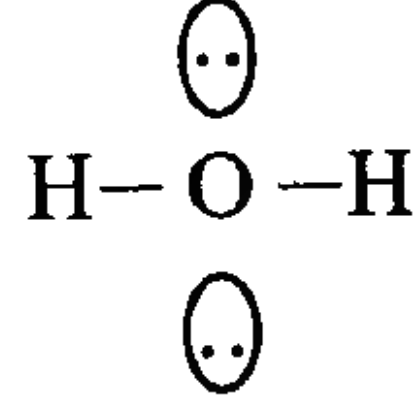
ومثالها الماء $\text{H} - \text{O} - \text{H}$ كان من

المفترض أن يكون الشكل الهندسي للماء

رباعي سطوح ، وحيث إنه يوجد



زوجان من الإلكترونات لا يشاركان في الروابط ، فإنهما يدفعان الروابط إلى الداخل فتقل الزاوية بين الروابط من 109.5 إلى 104 ، ويسمى الشكل الهندسي في هذه الحالة غير خطي أو منحنيًا (Bent) .



5 - الرنين : (Resonance)

في معظم الحالات التي ذكرناها استطعنا أن نرسم بنية لويس واحدة لكل مركب باتباع قواعد لويس . توجد حالات عدة نستطيع أن نرسم للمركب فيها أكثر من بنية واحدة وذلك باتباع نفس القواعد التي استندنا إليها عند رسم (أو بناء) بنية لويس للمركب . وتكون البنية الحقيقية للمركب إحدى هذه البنى (الثنائية أو الثلاثية أو كلها مجتمعة) وبالتساوي وتكون في حالة رنين (Resonance) ومثال ذلك :

1- غاز ثنائي أكسيد الكبريت : SO_2

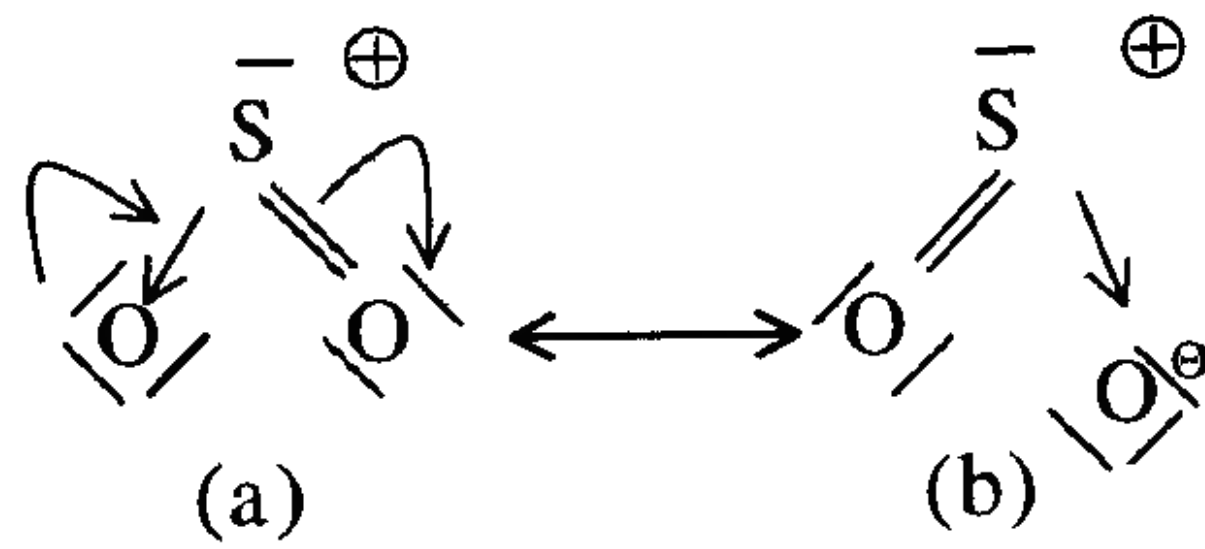
إن مجموع الإلكترونات في الطبقة الخارجية لمركب SO_2 هي كما يلي :

6 إلكترون في المدار الأخير لعنصر الكبريت $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

6 إلكترون في المدار الأخير لعنصر الأكسجين $1s^2 2s^2 2p^4$

عدد إلكترونات التكافؤ $(\text{VE}) = 6 + 6 \times 2 = 18 \text{ e}^-$

ومن ثم يكون عدد الروابط $9 = \frac{18}{2}$ روابط .

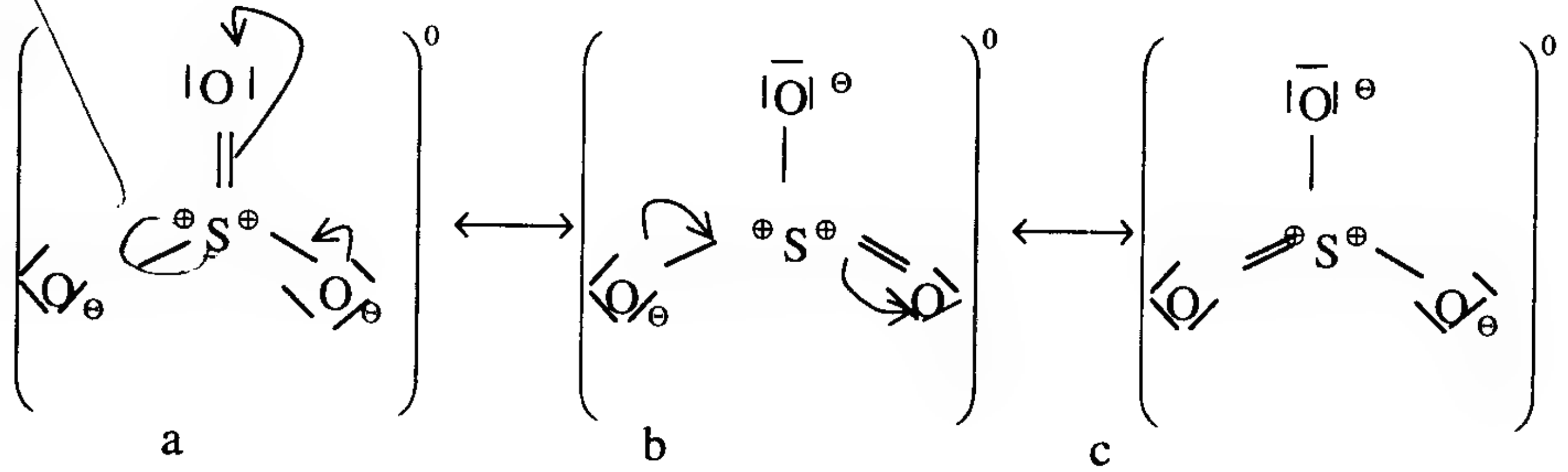


وبوضع الشحنات فوق الجزيء ، آخذين في الحسبان إمكانية إزاحة إلكترون من اليسار إلى اليمين . ومن ثم فإن بنية لويس الحقيقية لمركب SO_2 هي رنين (Resonance) من البنيتين a و b .

2- ثالث أكسيد الكبريت : SO_3

عدد إلكترونات التكافؤ $\text{VE} = 6 + (3 \times 6) = 24 \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $12 = \frac{24}{2}$ رابطة .

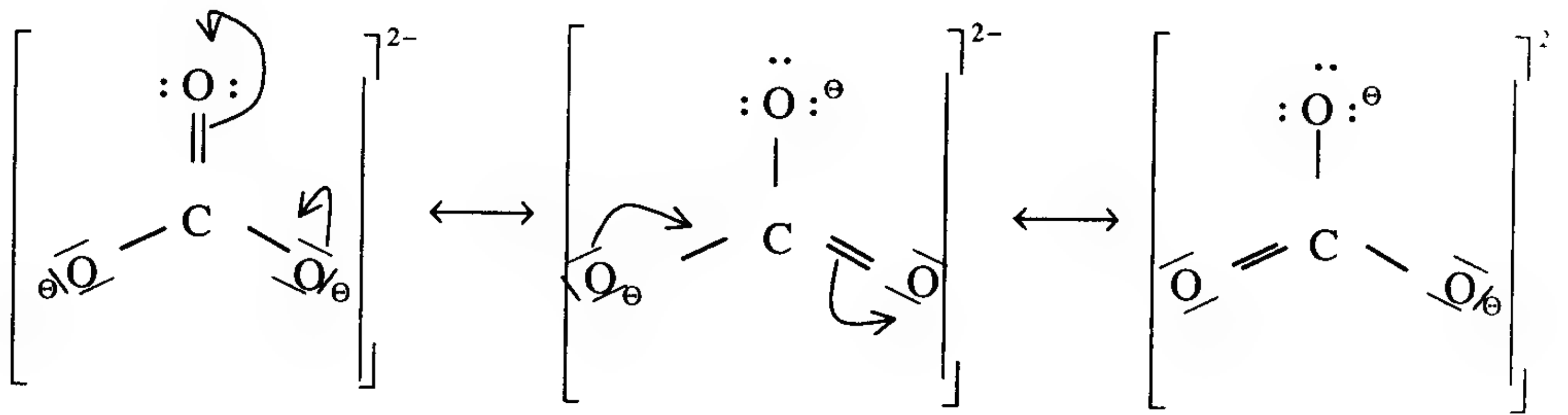


ومن ثم فإن بنية لويس الحقيقية لمركب SO_3 هي رنين بين البنيات a , b , c .

3- أيون الكربونات : CO_3^{2-}

عدد إلكترونات التكافؤ $\text{VE} = 4 + (6 \times 3) + 2 = 24 \bar{e}$

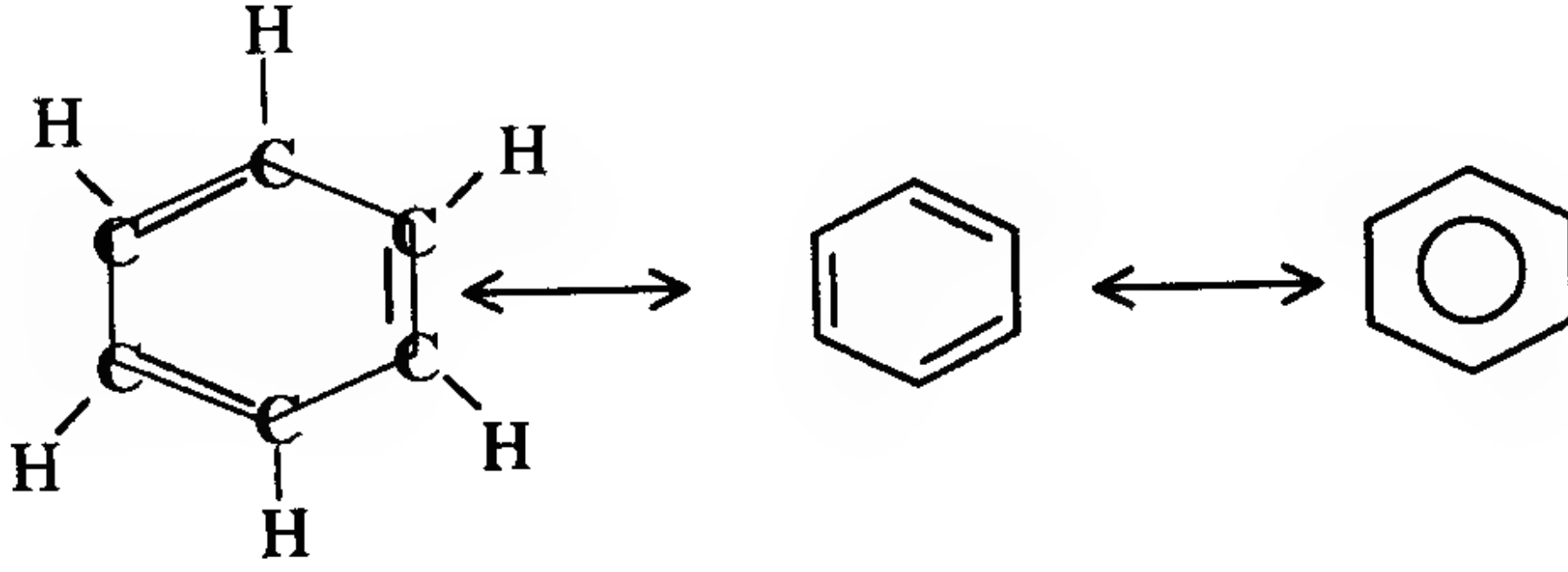
عدد الروابط $12 = \frac{24}{2}$ رابطة .



4- البنزين : C_6H_6

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 1 \times 6 + (4 \times 6) = 30 \bar{e}$

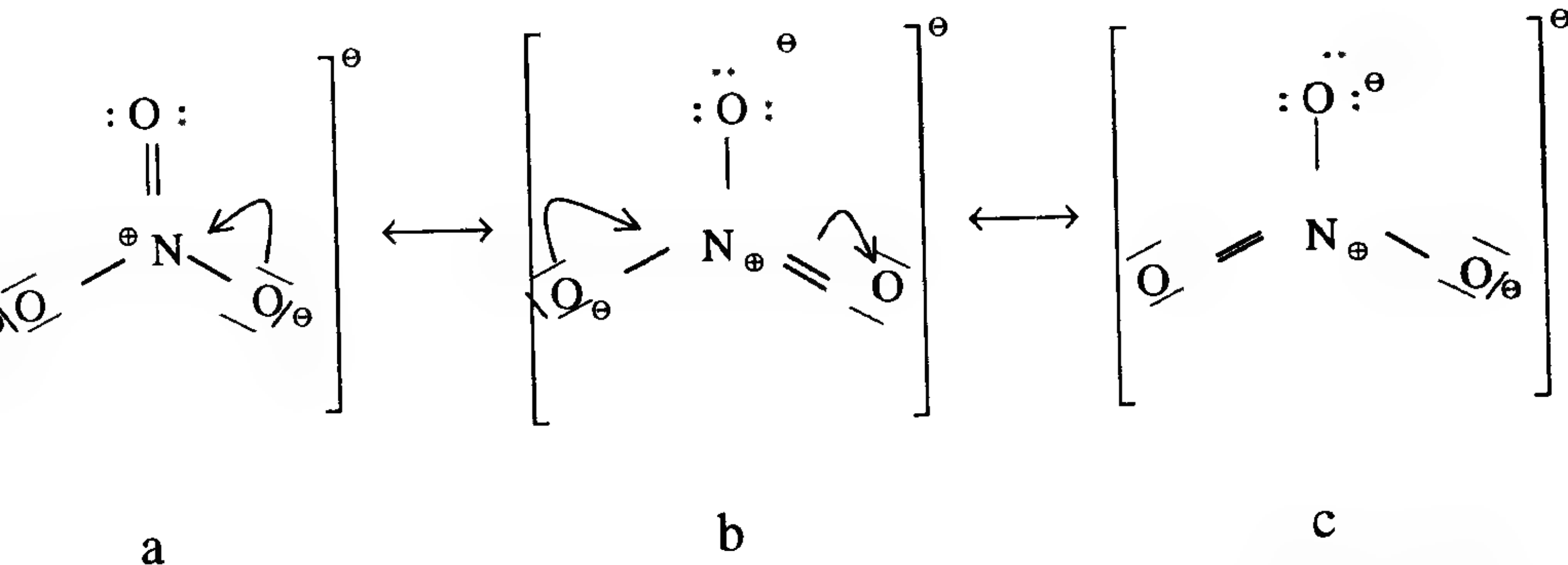
عدد الروابط في هذا الجزيء $= \frac{30}{2} = 15$ رابطة .



5- أيون النترات $(NO_3)^-$

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 5 + (6 \times 3) + 1 = 24 \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $= \frac{24}{2} = 12$ رابطة .



وبذلك تكون بنية لويس الحقيقية لأيون النترات $(NO_3)^-$ هو رنين أو صدى أو أرجح للبنيات الثلاث a , b , c .

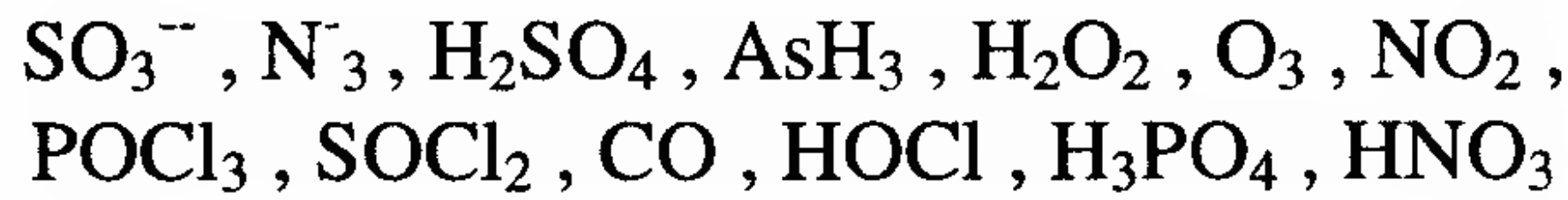
مسائل محلولة في بنية المركب الكيميائي

1 - ارسم بنية لويس للمركبات التالية موضحا :

آ - أنواع الروابط ب - الشكل الهندسي .

ج - تحديد الشحنة على الأيون . د - تحديد الزاوية بين الروابط .

هـ - الرنين إن وجد .



الحل :

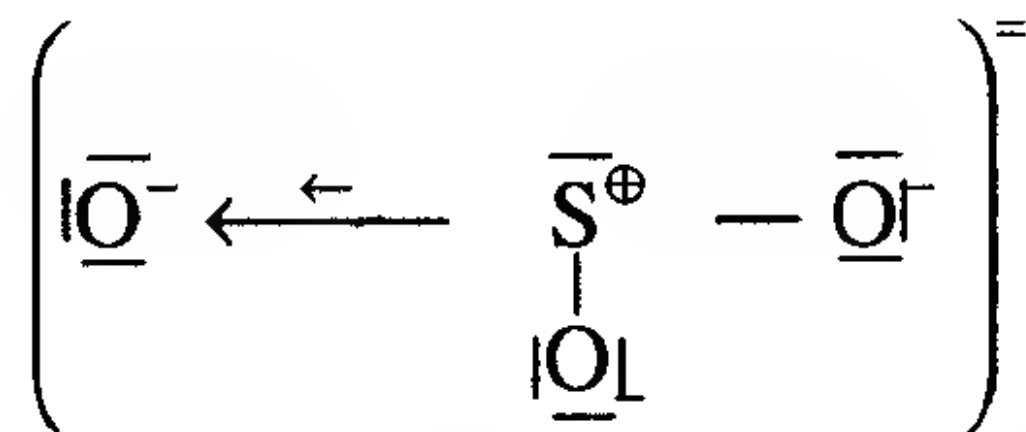
1 - أيون : SO_3^-

عدد إلكترونات التكافؤ $\bar{e} = 26 = (6 \times 3) + 2$

عدد الروابط في هذا الجزيء $13 = \frac{26}{2}$ رابطة .

رابطتان تساهميتان

رابطة تناسقية واحدة



هرمي مثله مثل $\text{Pyramidal (NH}_3)$ ، الزاوية $< 120^\circ$ ، لا يوجد رنين .

2- أيون : N_3^- (Azoic ion)

عدد إلكترونات التكافؤ $\bar{e} = 16 = (5 \times 3) + 1$

عدد الروابط في هذا الجزيء $8 = \frac{16}{2}$ رابطة .



a

b

c

ثلاثة روابط تساهمية ورابطة واحدة تناسقية، الشكل الهندسي خطي والزاوية 180°

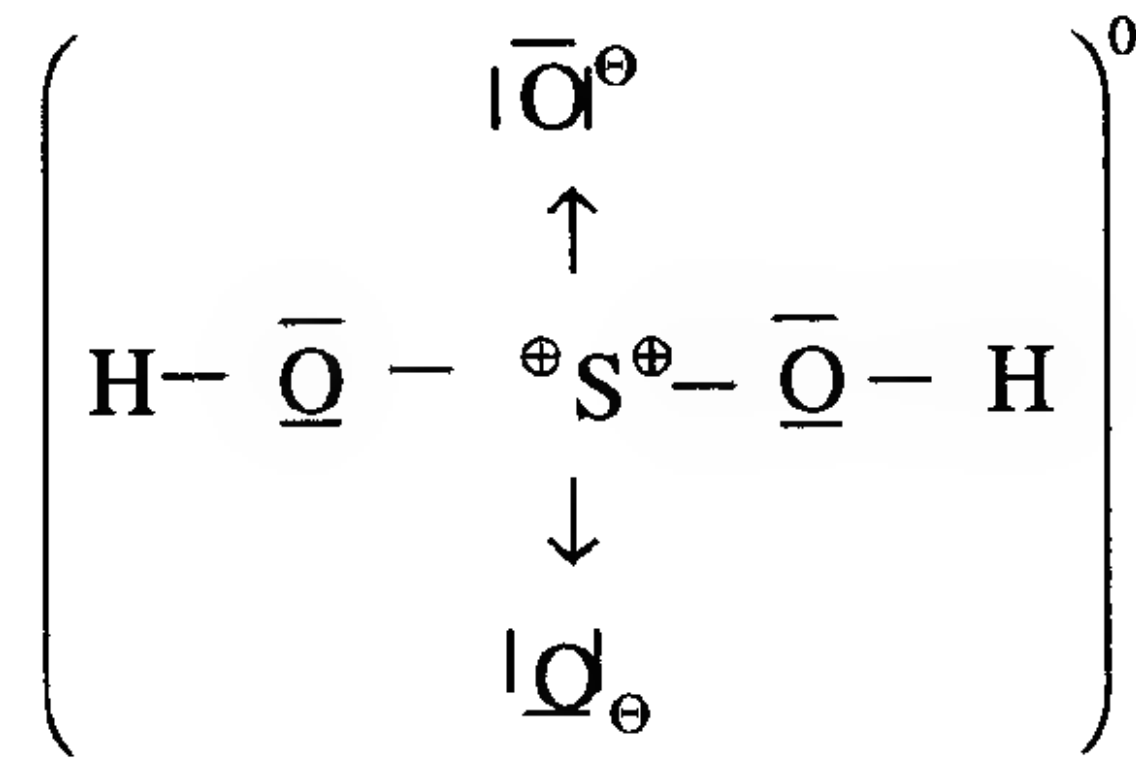
3- حمض الكبريتيك : Sulphuric Acid H₂SO₄

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = (1 \times 2) + (6 \times 1) + (6 \times 4) = 32 \bar{e}$

عدد الروابط في هذا الجزيء $16 = \frac{32}{2}$ رابطة .

رابطتان تساهميتان ورابطتان تناسقيتان .

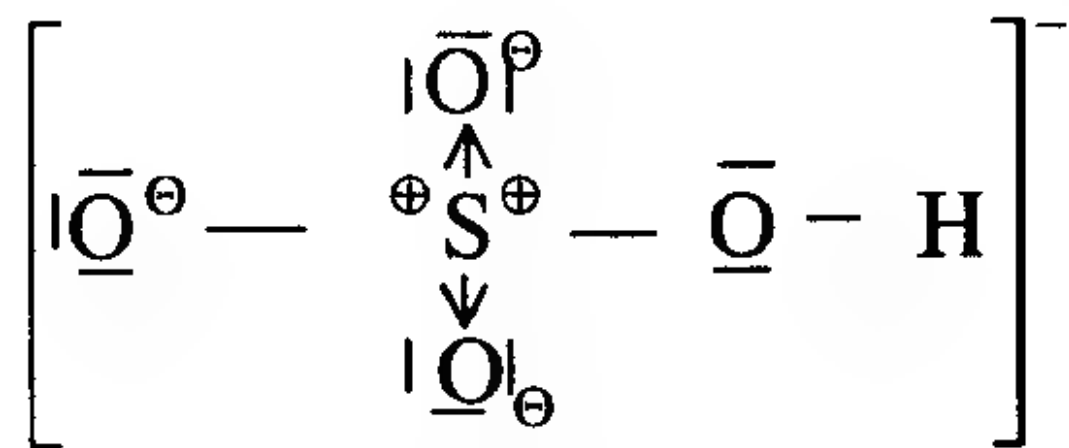
الشكل الهندسي رباعي السطوح والزاوية 109.5°



وعندما يتأين حمض الكبريتيك لتكوين

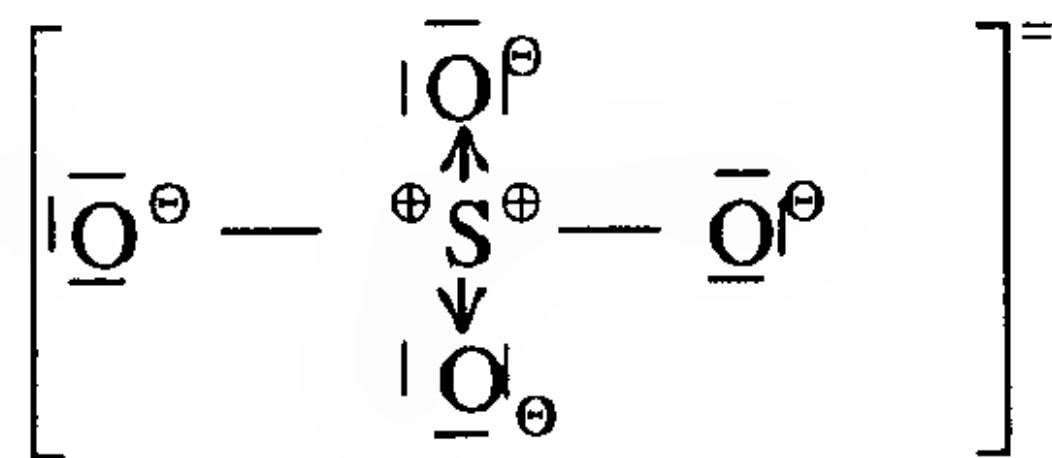


تكون بنية لويس لأيون $(\text{HSO}_4)^-$ كالآتي :



له نفس الشكل الهندسي والزاوية بين الروابط .وعندما يتأين تأينا تاما تكون بنية

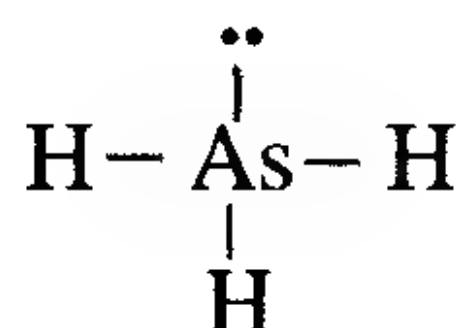
لويس لأيون الكبريتات SO_4^{2-} كالآتي :



4- الارسين AsH_3 : (Arsin)

$VE = (5 \times 1) + (1 \times 3) = 8$ عدد إلكترونات التكافؤ ē

عدد الروابط $4 = \frac{8}{2}$ رابطة . ثلاثة روابط تساهمية .



مثله مثل الأمونيا والشكل الهندسي هرمي مثلثي الشكل والزاوية 107° . وتمائل

هذه البنية بنية كل من PCl_3 , NCl_3 , NF_3 , PH_3 :

5- الماء الأكسجيني : H_2O_2 فوق أكسيد الهيدروجين

VE =(1 × 2)+(6 × 2) =14 ē عدد إلكترونات التكافؤ

عدد الروابط $7 = \frac{14}{2}$ رابطة، الروابط كلها تساهمية ، $\text{H}-\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}-\text{H}$

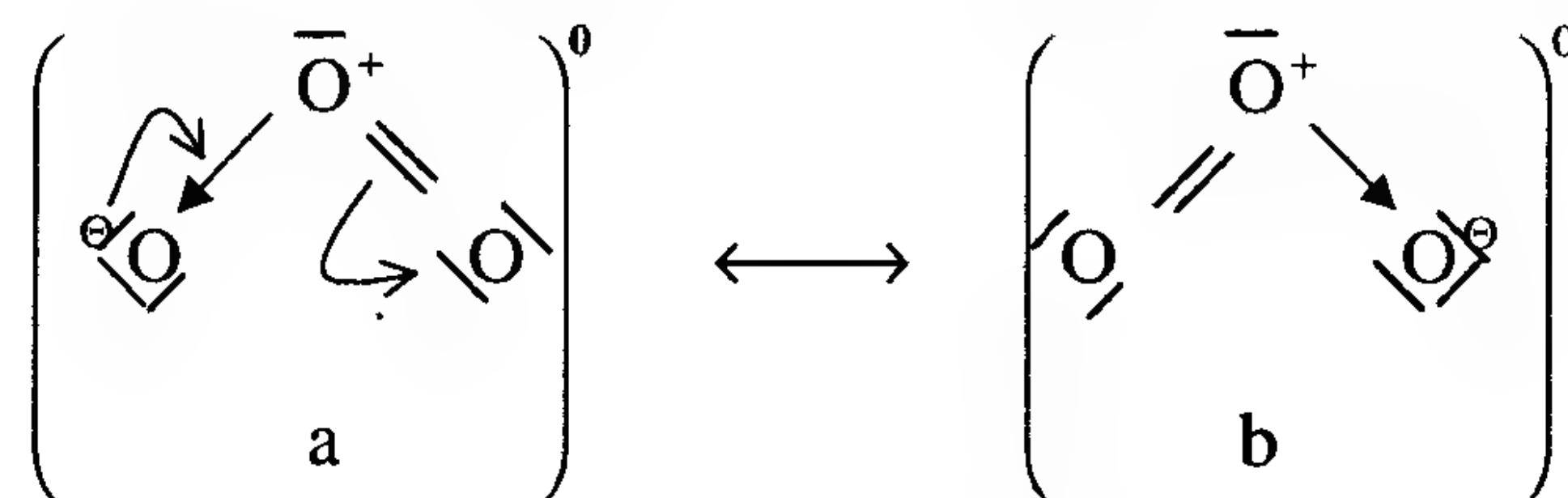
الشكل الهندسي منحني يماثل بنية الماء وله نفس الزوايا .

6- الأوزون : O_3

عدد إلكترونات التكافؤ $VE = 6 \times 3 = 18 \text{ e}^-$

عدد الروابط $9 = \frac{18}{2}$ رابطة .

رابطتان تساهميتان رابطة واحدة تناسقية الشكل الهندسي منحني .

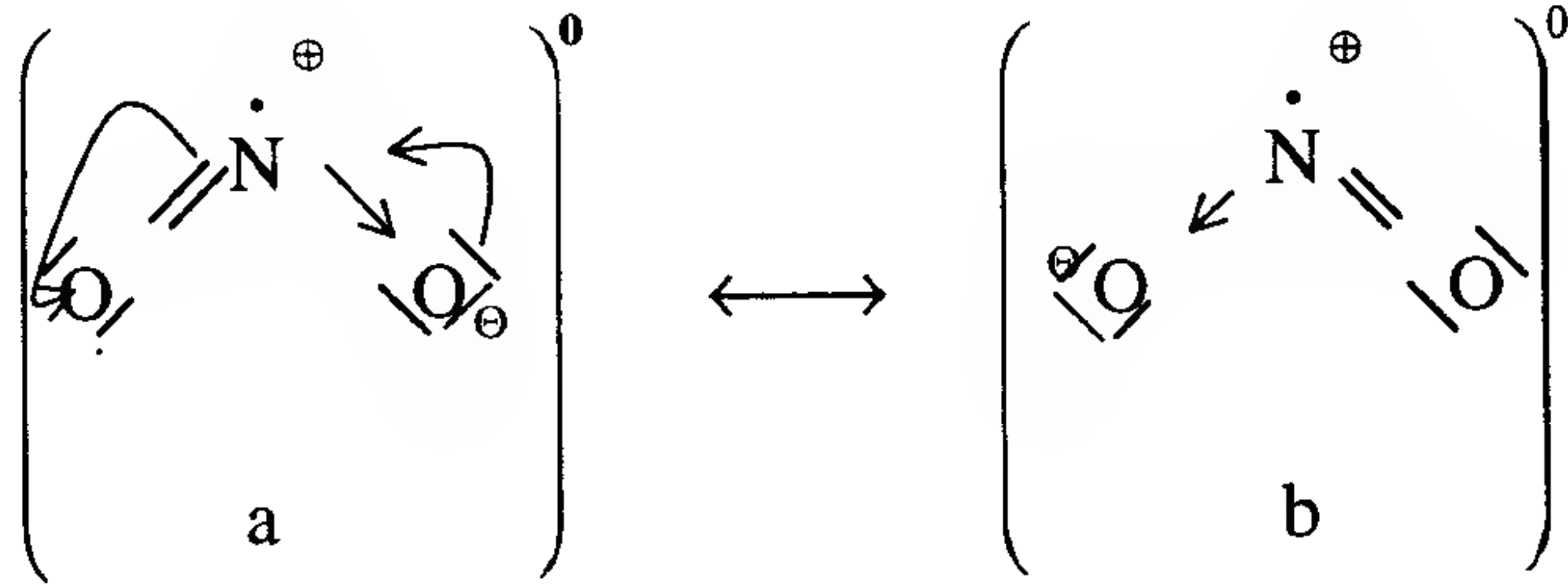


وهو يشبه SO_2 من حيث البنية والرنين والشكل الهندسي وأنواع الروابط الداخلية في بنية الجزيء وأيضا الزاوية بينهما .

7- ثنائي أكسيد النيتروجين : NO₂

$$\text{عدد إلكترونات التكافؤ} = 5 + 1 + 6 \times 2 = 17 \bar{e}$$

$$\text{عدد الروابط} = \frac{17}{2} = 8 \text{ رابطة وإلكترون منفرد .}$$

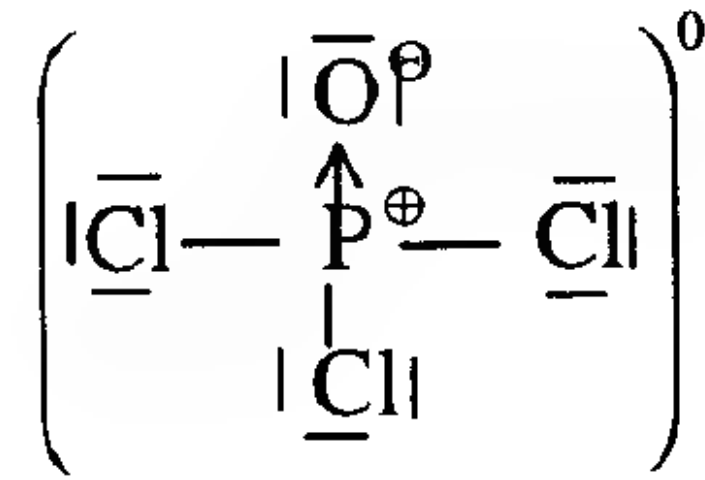


الروابط كلها تساهمية والشكل الهندسي منحني ، وهي إحدى شواذ قاعدة لويس ، حيث الذرة المركزية محاطة بسبعة إلكترونات بدلا من ثمانية إلكترونات .

8- ثلاثي كلورايد أوكسي الفسفور : POCl₃

$$\text{عدد إلكترونات التكافؤ} = 5 \times 1 + 6 \times 1 + 7 \times 3 = 32 \bar{e}$$

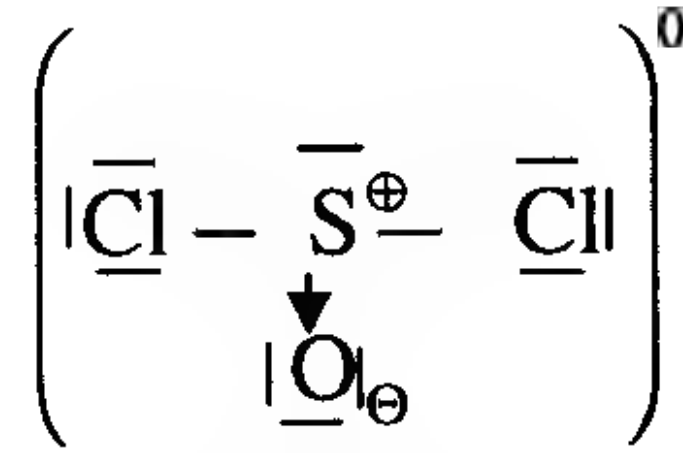
$$\text{عدد الروابط} = \frac{32}{2} = 16 \text{ رابطة}$$



ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية ، الشكل الهندسي رباعي السطوح .

9- ثنائي كلورايد أوكسي الكبريت : SOCl_2

عدد إلكترونات التكافؤ $\bar{e} = (6 \times 1) + (6 \times 1) + (7 \times 2) = 26$
عدد الروابط $= \frac{26}{2} = 13$ رابطة .



رابطتان تساهميتان ، رابطة تناسقية والشكل الهندسي مثلثي هرمي مثله مثل (NH_3) .

10- أول أكسيد الكربون : CO

عدد إلكترونات التكافؤ $\bar{e} = (4 \times 1) + (6 \times 1) = 10$
عدد الروابط $= \frac{10}{2} = 5$ رابطة ، رابطتان تساهميتان ، رابطة تناسقية ، الشكل الهندسي خطي .



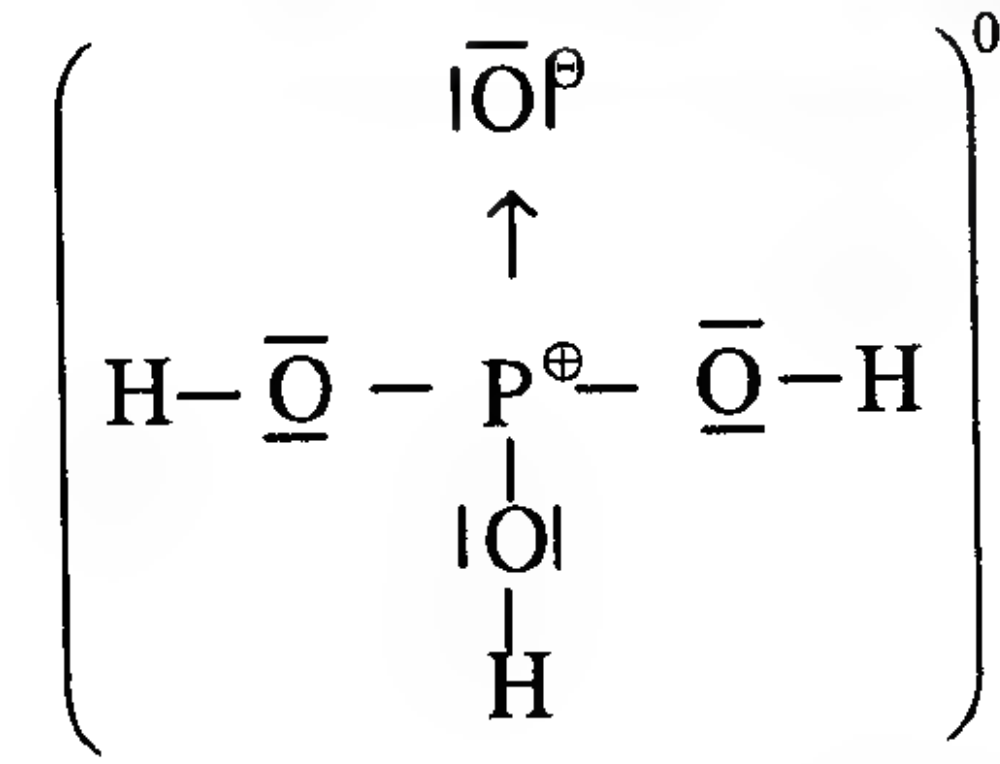
11- حمض هيبو كلوريت : HOCl

عدد إلكترونات التكافؤ $\bar{e} = (1 \times 1) + (6 \times 1) + (7 \times 1) = 14$
عدد الروابط $= \frac{14}{2} = 7$ رابطة ، رابطتان تساهميتان والشكل الهندسي منحني .

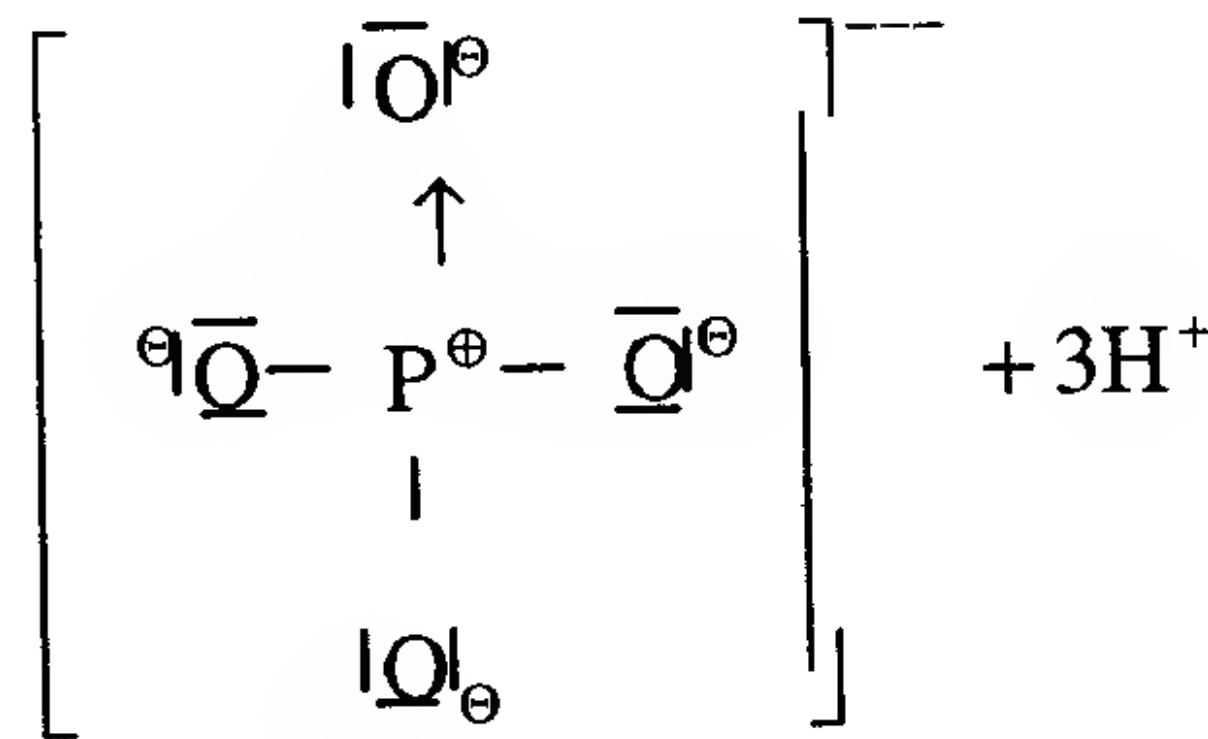


12- حامض الفسفوريك : H_3PO_4 Phosphoric Acid

عدد إلكترونات التكافؤ $\bar{e} = (1 \times 3) + (5 \times 1) + (6 \times 4) = 32$
عدد الروابط $= \frac{32}{2} = 16$ رابطة ، ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية،
والشكل الهندسي رباعي السطوح .



ويتأين هذا الحمض وفق ما يلي :



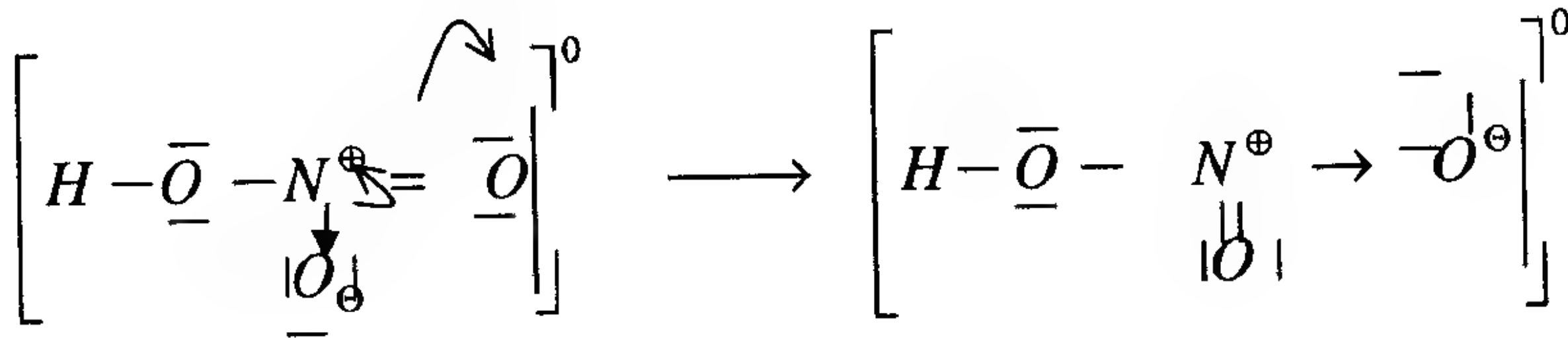
13- حامض النيتريك : HNO_3

عدد إلكترونات التكافؤ $\text{VE} = (1 \times 1) + (5 \times 1) + (6 \times 3) = 24e^-$

عدد الروابط $12 = \frac{24}{2}$ رابطة .

(a)

(b)



ثلاثة روابط تساهمية ، رابطة واحدة تناسقية ، والشكل الهندسي مثلث متساوي الأضلاع ، والزوايا 120° وله رنين a ، b.

مسائل غير محلولة في بنية المركب الكيميائي

- ارسم بنية لويس واكتب الصيغ الرنينية إن وجدت ، ثم حدد الشكل الهندسي والزوايا بين الروابط للمركبات والأيونات التالية :

Nitrous acid	حمض النيتروز	HNO_2
Chloric acid	حمض الكلوريك	HClO_3
Chlorous acid	حمض الكلوروز	HClO_2
Hypochlorous acid	حمض الهيبوكلوروز	HClO
Perchloric acid	حمض البيركلوريك	HClO_4
Hydrogen sulphide	كبريتيد الهيدروجين	H_2S
Nitrogen (IV) oxide	رابع أكسيد ثنائي النيتروجين	N_2O_4
Nitrogen (V) oxide	خماسي أكسيد ثنائي النيتروجين	N_2O_5
Stannous chloride	ثنائي كلور القصدير	SnCl_2
Sulphite ion	أيون ثالث أكسيد الكبريت	SO_3^{2-}
Nitrogen trichloride	ثلاثي كلورايد النيتروجين	NCl_3
Nitrogen oxychloride	أوكسي كلورايد النيتروجين	ONCl
Phosphorus trifluoride	ثلاثي فلورايد الفسفور	PF_3
Sulphur difluoride	ثنائي فلورايد الكبريت	SF_2
Hypochlorite ion	أيون الهيبوكلورايت	ClO^-

الباب السادس

تفاعلات الأكسدة والاختزال (Reduction & Oxidation Reaction) (Redox)

مقدمة

تعرف عملية الأكسدة بأنها التفاعل الكيميائي الذي يزداد فيه رقم التأكسد جبرياً لعنصر (ذرة أو أيون) وذلك نتيجة فقد إلكترونات ، وعملية الاختزال بأنها التفاعل الكيميائي الذي ينقص فيه رقم التأكسد جبرياً لعنصر (ذرة أو أيون) وذلك نتيجة اكتساب إلكترونات وحيث إن الإلكترونات لا يمكن خلقها أو إفنائها فإن عدد الإلكترونات المفقودة في عملية الأكسدة لابد وأن تكتسب وتتساوى في عملية الاختزال. وعليه فتفاعلا الأكسدة والاختزال متلازمان .

رقم التأكسد (The Oxidation Number)

يمكن تعريفه بأنه تعبير عن القيمة العددية للإلكترونات لذرة (في جزيء أو أيون) في حالة انتقال هذه الإلكترونات إليها أو بعيداً عن هذه الذرة. فعندما تنتقل إلكترونات التكافؤ أو تنزاح بعيداً عن ذرة في تفاعل كيميائي فإن هذه الذرة تعطى أو تأخذ رقم تأكسد موجباً (عملية أكسدة) والعكس صحيح ، فعندما تكتسب الإلكترونات أو تنزاح ناحية ذرة في تفاعل كيميائي فإن هذه الذرة تعطى أو تأخذ رقم تأكسد سالباً وعليه فإن رقم التأكسد هو الشحنة الظاهرية (موجبة أو سالبة) لذرة (في جزيء متعادل أو أيون) عندما تفقد أو تكتسب إلكترونات وذلك وفقاً للقواعد الآتية:

1- كل ذرات العناصر تعطى قيمة صفر. مثلاً ($H_2, O_2, Cl_2, Fe, Zn, Na, Pb, Ca$)

2- مجموع أرقام التأكسد للذرات في أي مركب متعادل يساوي صفراً.

3- رقم التأكسد لأيون أحادي الذرة هو نفسه الشحنة التي يحملها الأيون فمثلاً عناصر المجموعة (IA) (Li, Na, K, Rb and Cs) في مركباتها رقم تأكسدها (+1)، وعناصر المجموعة (IIA) (Be, Mg, Ca, Sr and Ba) في مركباتها رقم تأكسدها (+2).

4- مجموع أرقام التأكسد للذرات في أيون عديد الذرات يساوي الشحنة التي يحملها هذا الأيون فمثلاً $(NO_3)^-$ رقم تأكسده (-1) & $(CO_3)^{2-}$ رقم تأكسده (-2).

5- رقم التأكسد لأيون الفلور (F) (وهو العنصر الأكثر سالبية) يساوي (-1) في كل مركبات الفلور.

6- المركبات أو الأيونات التي تحتوي على الأكسجين (O) فإن رقم التأكسد لـذرة الأكسجين يساوي (-2) ما عدا الحالات الآتية:

i. البيروكسيدات فإن الأكسجين يُعطي رقم تأكسد (-1) مثل (H_2O_2) .

ii. لمركب (OF_2) فإن رقم التأكسد للأكسجين (+2)

7- رقم التأكسد للهيدروجين (H) هو (+1) في كل مركباته ما عدا الهيدريدات مثلاً هيدريد الكالسيوم CaH_2 و هيدريد الصوديوم NaH فإن رقم التأكسد لـذرة الهيدروجين في هذه الحالة (-1).

أنواع تفاعلات الأكسدة والاختزال

Types of Oxidation Reduction Reactions

يمكن تقسيم تفاعلات الأكسدة والاختزال كالاتي:

Combination Reactions

1. تفاعلات الاتحاد المباشر

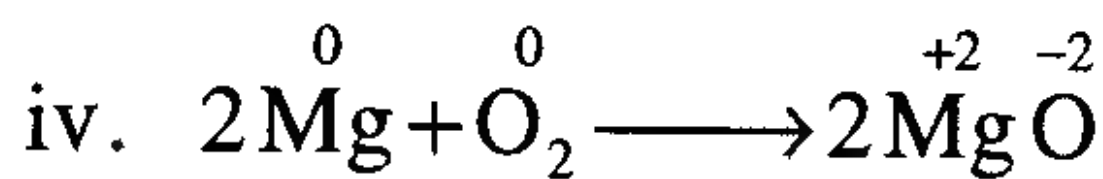
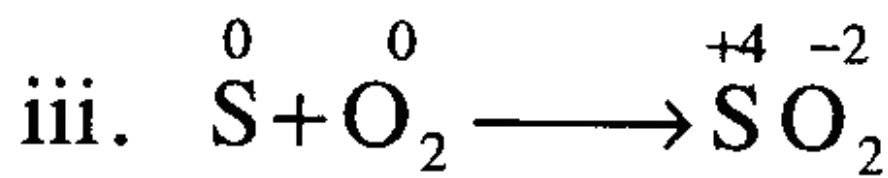
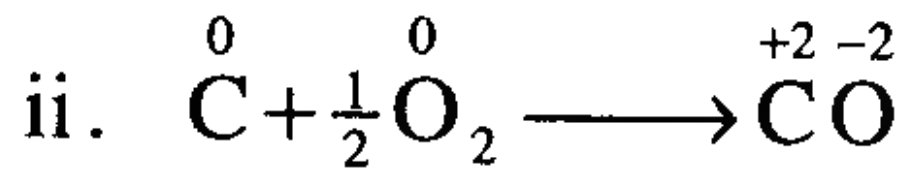
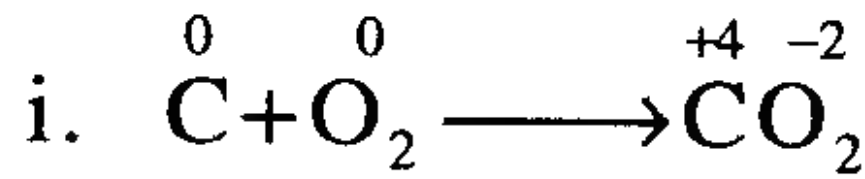
تعرف تفاعلات الاتحاد المباشر بأنها التفاعلات التي يتحد بها عنصران أو مركبان اتحاداً مباشراً ليعطيا مركباً آخر ويمكن تقسيمها إلى الآتي:

(a) اتحاد عنصرين

وهو على الصورة

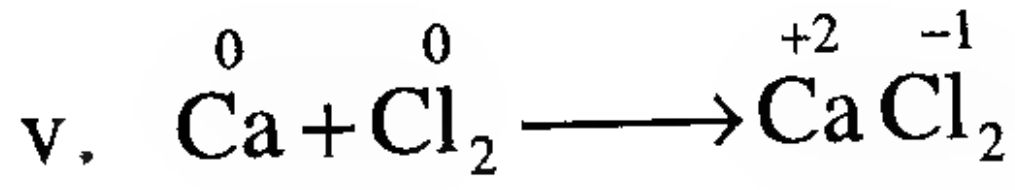


- يتحد الكربون مع الأكسجين لتكوين غاز ثاني أكسيد الكربون أو غاز أول أكسيد الكربون واتحاد الأكسجين مع الكبريت لتكوين ثاني أكسيد الكبريت واتحاد الماغنسيوم مع الأكسجين لتكوين أكسيد الماغنسيوم



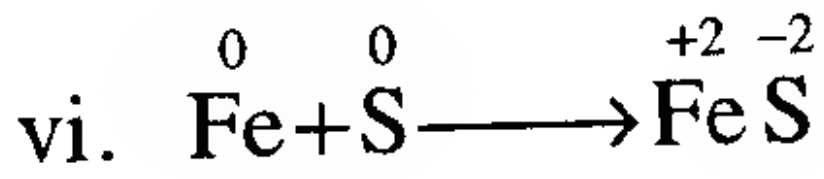
في التفاعلات (i ، ii ، iii) ازداد رقم التأكسد لكل من ذرتي الكربون (C) وذرة الكبريت (S) من صفر إلى (+2, +4) و (+4) على التوالي (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) في كل منهما من صفر إلى (-2) (اختزال) بينما في التفاعل (iv) زاد رقم التأكسد لذرة الماغنسيوم (Mg) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص أيضاً رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من صفر إلى (-2) (اختزال).

- اتحاد الكالسيوم مع الكلور لتكوين كلوريد الكالسيوم



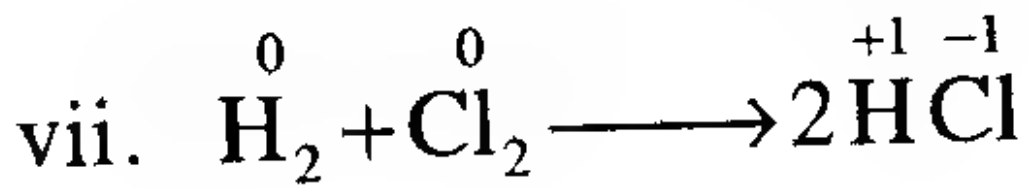
زاد رقم التأكسد لذرة الكالسيوم (Ca) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من صفر إلى (-1) (اختزال).

- اتحاد الحديد مع الكبريت لتكوين كبريتيد الحديدوز



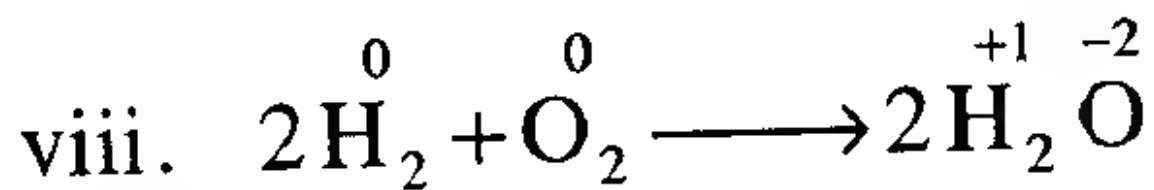
زاد رقم التأكسد لذرة الحديد (Fe) من صفر إلى (+2) ونقص رقم التأكسد لذرة الكبريت (S) من صفر إلى (-2).

- اتحاد الهيدروجين مع الكلور لتكوين كلوريد الهيدروجين



زاد رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من صفر إلى (+1) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الكلور (Cl) من صفر إلى (-1) (اختزال).

- اتحاد الهيدروجين مع الأكسجين لتكوين الماء



زاد رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من صفر إلى (+1) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من صفر إلى (-2) (اختزال).

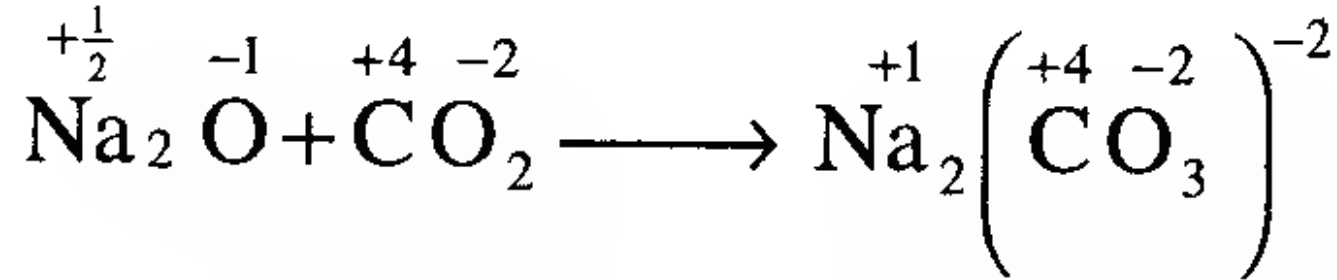
(b) اتحاد مركبين

تفاعل مركبين مع بعضهما لتكوين مركب جديد وهو على الصورة



ومثال على ذلك

• اتحاد أكسيد الصوديوم مع ثاني أكسيد الكربون لتكوين كربونات الصوديوم



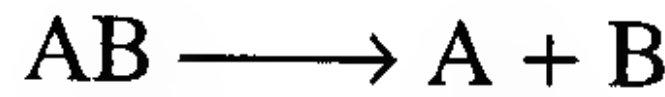
زاد رقم التأكسد لذرة الصوديوم (Na) من $(+\frac{1}{2})$ إلى $(+1)$ (أكسدة) ونقص
رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-1) إلى (-2) (اختزال)

Decomposition Reactions

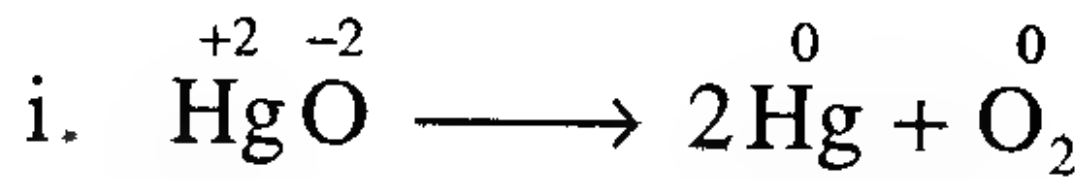
2. تفاعلات الانحلال

هو عكس تفاعلات الاتحاد حيث يتحلل المركب إلى عناصره أو إلى مركبات

أبسط وهو على صورة

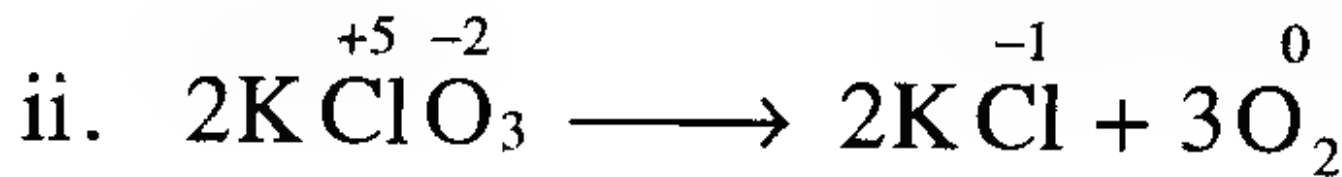


تحلل أكسيد الزئبق إلى زئبق وأكسجين



زاد رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-2) إلى صفر (أكسدة) ونقص
رقم التأكسد لذرة الزئبق (Hg) من $(+2)$ إلى صفر (اختزال).

تحلل كلورات البوتاسيوم إلى كلوريد بوتاسيوم وأكسجين

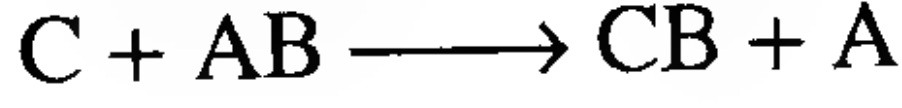


زاد رقم التأكسد لذرة الأكسجين (O) من (-2) إلى صفر (أكسدة) ونقص رقم
التأكسد لذرة الكلور (Cl) من $(+5)$ إلى (-1) (اختزال).

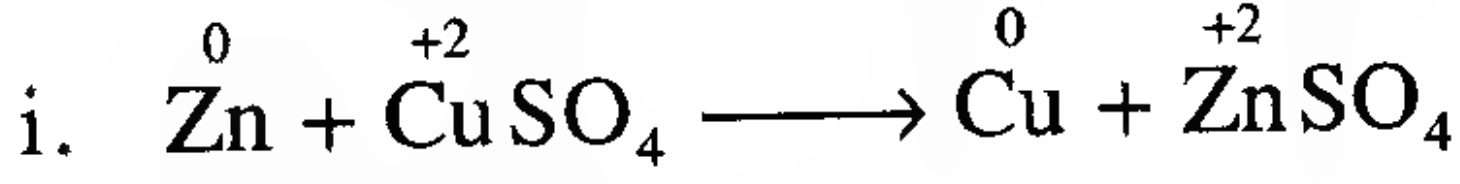
Simple Displacement Reactions

3- تفاعلات الإحلال البسيط

حيث يستبدل أحد عناصر المركب بعنصر آخر لإنتاج مركب جديد وعنصر وهو على الصورة

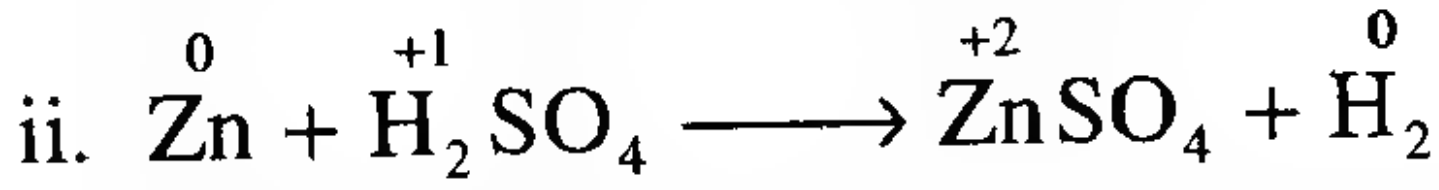


• تفاعل الزنك مع كبريتات النحاس لإنتاج كبريتات الزنك والنحاس



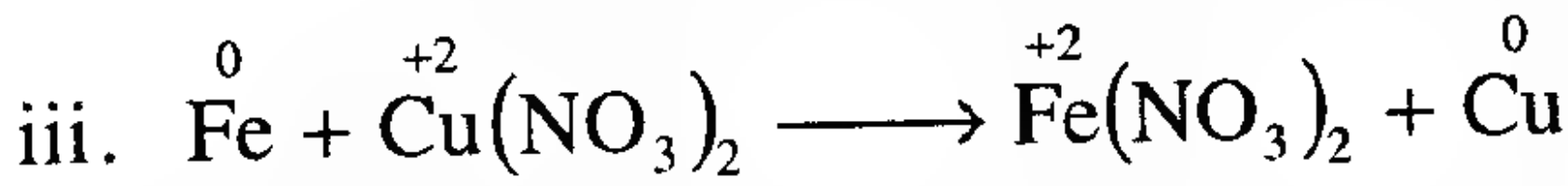
زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة النحاس (Cu) من (+2) إلى صفر (اختزال).

• تفاعل الزنك مع حامض الكبريتيك لإنتاج كبريتات الزنك وغاز الهيدروجين



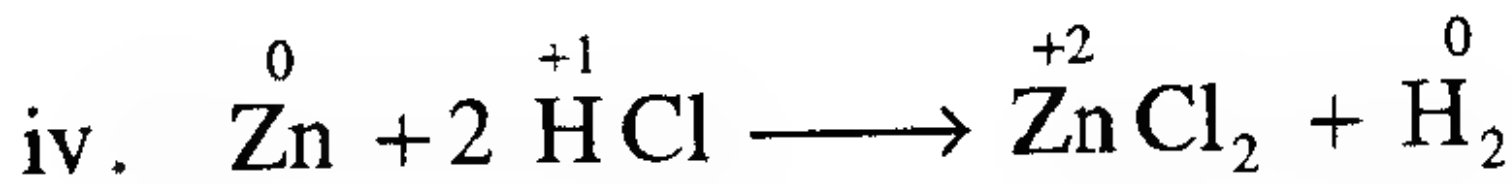
زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من (+1) إلى صفر (اختزال).

• تفاعل الحديد مع نترات النحاس لإنتاج نترات الحديد ونحاس



زاد رقم التأكسد لذرة الحديد (Fe) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة النحاس (Cu) من (+2) إلى صفر (اختزال).

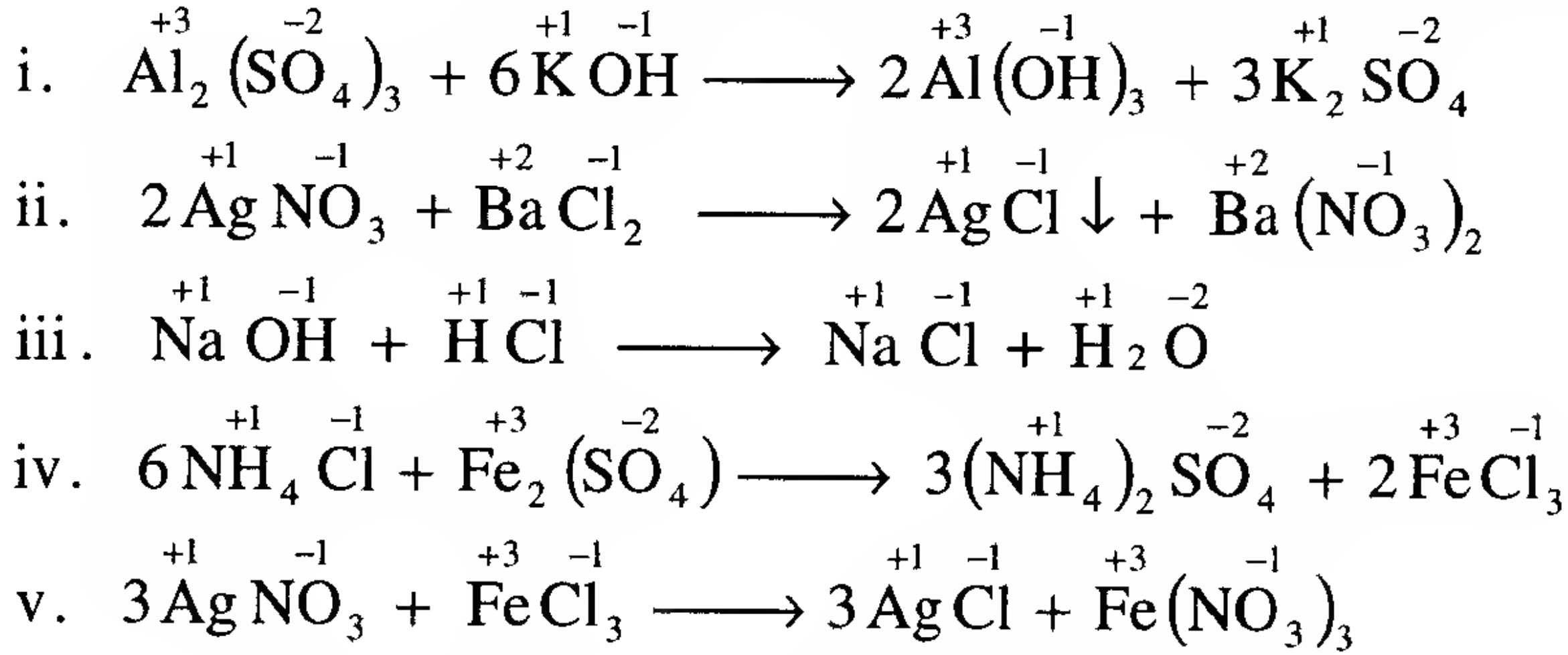
• تفاعل الزنك مع حامض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريد الزنك وغاز الهيدروجين



زاد رقم التأكسد لذرة الزنك (Zn) من صفر إلى (+2) (أكسدة) ونقص رقم التأكسد لذرة الهيدروجين (H) من (+1) إلى صفر (اختزال).

ويتضح من الأمثلة السابقة أنه عند انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى أو مجموعة ذرية في نفس التفاعل أي تتغير أرقام التأكسد فهذا ما يعرف بتفاعلات الأكسدة والاختزال.

في التفاعلات الآتية لا يوجد انتقال الإلكترونات من ذرة إلى أخرى أو مجموعة ذرية ولذلك فهي ليست تفاعلات أكسدة واختزال (Non-Redox) بينما تعتبر تفاعلات جزيئية يتم وزنها بالتفتيش مثل تفاعلات التعادل وتفاعلات التبادل المزدوج (الترسيب) كما هو موضح في التفاعلات الآتية (i-v)



أمثلة على حساب رقم التأكسد

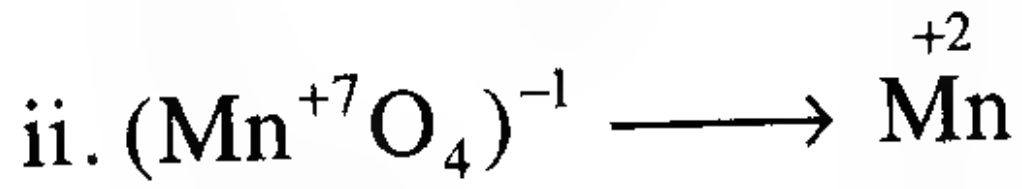
المركب	العنصر	رقم التأكسد	المركب	العنصر	رقم التأكسد
HNO ₃	N	+5	H ₂ S	S	-2
PbO ₂	Pb	+4	KMnO ₄	Mn	+7
H ₂ SO ₄	S	+6	K ₂ MnO ₄	Mn	+6
CCl ₄	C	+4	FeS	S	-2
(SO ₄) ⁻²	S	+6	K ₂ CrO ₄	Cr	+6
KClO ₃	Cl	+5	K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr	+6
KClO ₄	Cl	+7	PO ₄ ⁻³	P	+5

أهم كواشف الأكسدة والاختزال

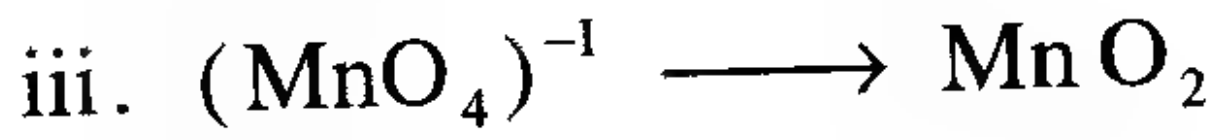
Common Oxidizing & Reducing Agents

a. Common Oxidizing Agents

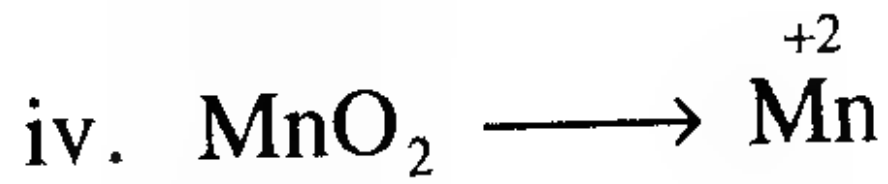
الكواشف المؤكسدة



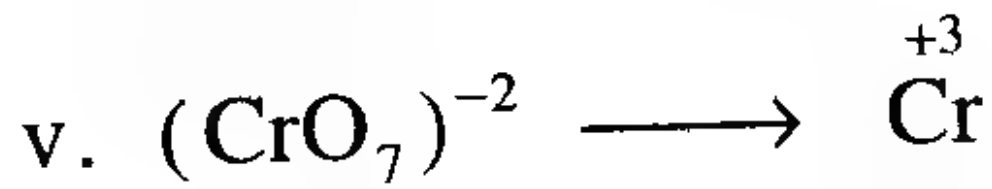
(Acid Solution) وسط حمضي



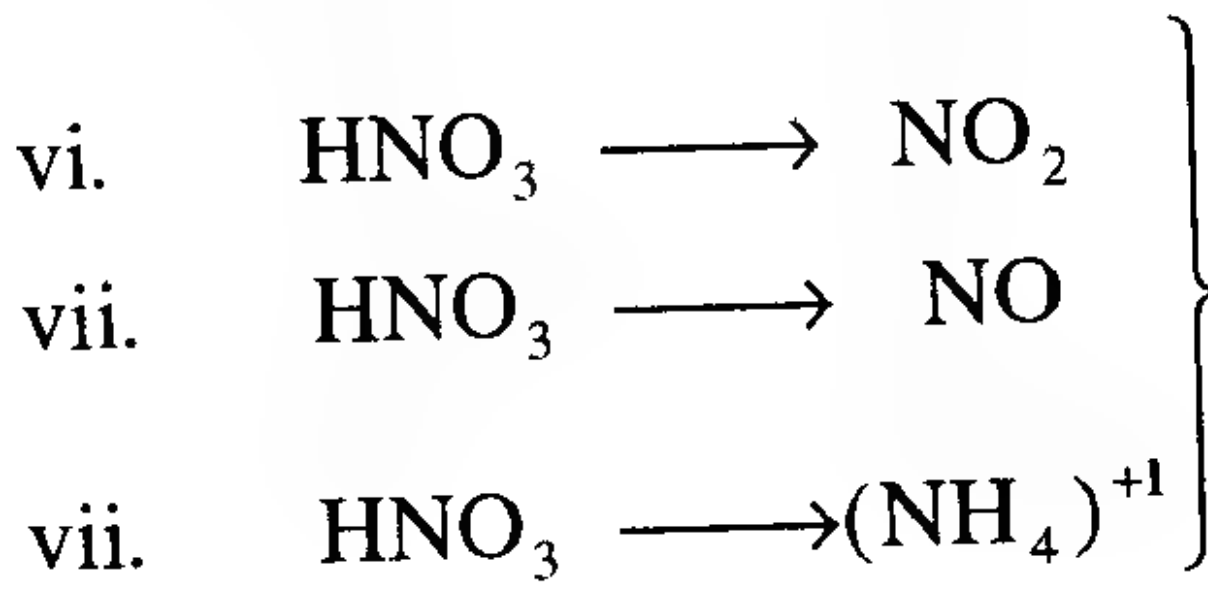
(Basic Solution) وسط قلوي



(Acid Solution) وسط حمضي



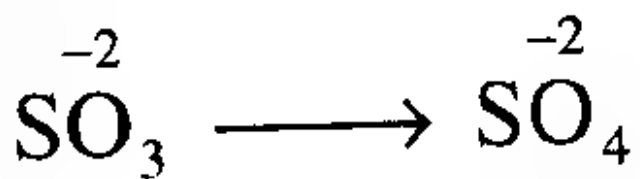
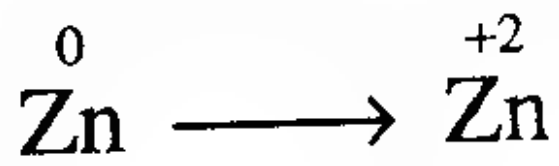
(Acid Solution) وسط حمضي



Some time to (N_2) ينتج بعض الأحيان

b. Common Reducing Agents

الكواشف المختزلة



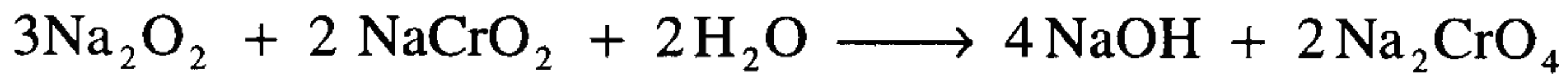
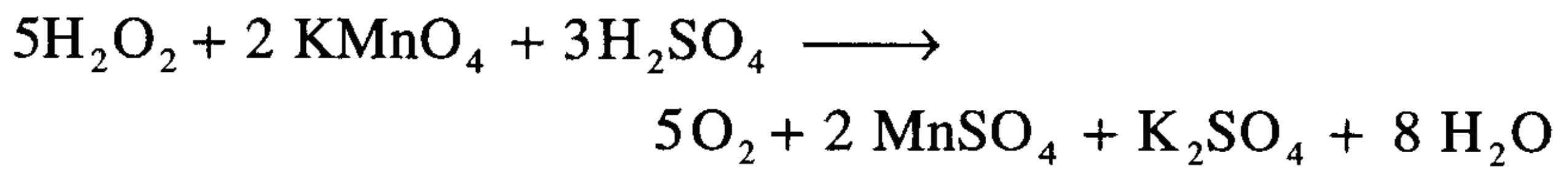
Peroxides

البيروكسيدات

البيروكسيدات هي مركبات رقم التأكسد للأكسجين فيها (1-) بدلا من (2-)

مثل فوق أكسيد الهيدروجين $\left(\overset{+2}{\text{H}_2} \overset{-2}{\text{O}_2} \right)$ ، فوق أكسيد الصوديوم $\left(\overset{+2}{\text{Na}_2} \overset{-2}{\text{O}_2} \right)$

وعليه فإن رقم تأكسد الأكسجين في أيون البيروأكسيد يمكن أن يتغير إلى صفر أو (2-) بفقد أو اكتساب إلكترون ولذلك فإن البيروأكسيدات يمكن أن تعمل كعامل مختزل أو مؤكسد كما هو واضح من المعادلتين الآتيتين:



وزن معادلات تفاعلات الأكسدة والاختزال

هناك طريقتان لوزن معادلات الأكسدة والاختزال هما:

1. طريقة التغير في رقم التأكسد.

2. طريقة الأيون – إلكترون.

أولا: طريقة التغير في رقم التأكسد

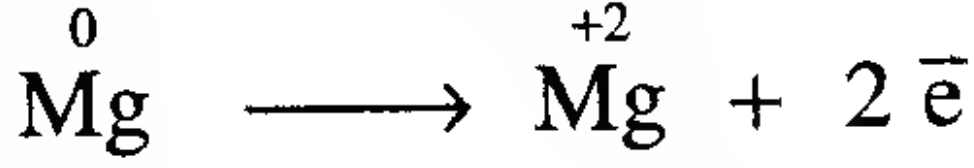
لوزن معادلات الأكسدة والاختزال بواسطة طريقة التغير في رقم التأكسد نتبع الخطوات الآتية:

1. اكتب المعادلة بدون وزن وعين المادة المؤكسدة والمختزلة.
2. عين نصفي معادلة الأكسدة والاختزال وبين التغير في رقم التأكسد لكل حالة.
3. وازن عدد الإلكترونات المنطلقة في عملية الأكسدة مع عدد الإلكترونات الممتصة في عملية الاختزال.
4. أجر عملية تفتيش أخيرة للمعادلة الكلية.

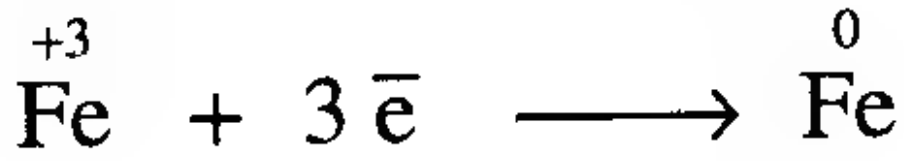
مسائل محلولة على وزن معادلات الأكسدة والاختزال

1- أوزن معادلات الأكسدة والاختزال الآتية بواسطة التغير في رقم الأكسدة .

(A) تفاعل الماغنسيوم مع نترات الحديد لإنتاج نترات الماغنسيوم والحديد

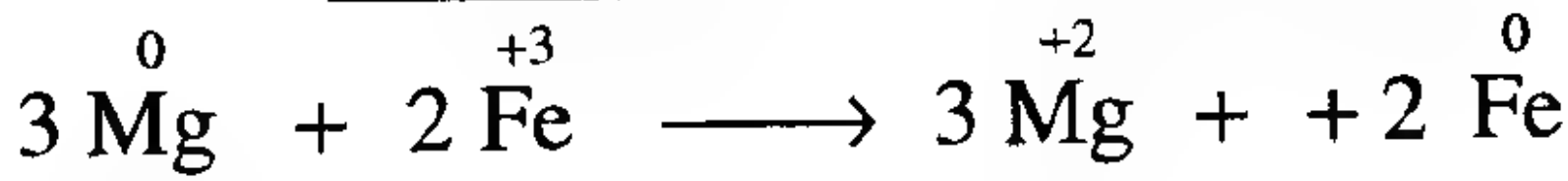
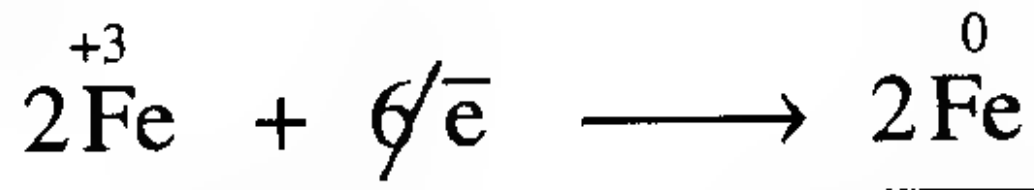


معادلة الأكسدة



معادلة الاختزال

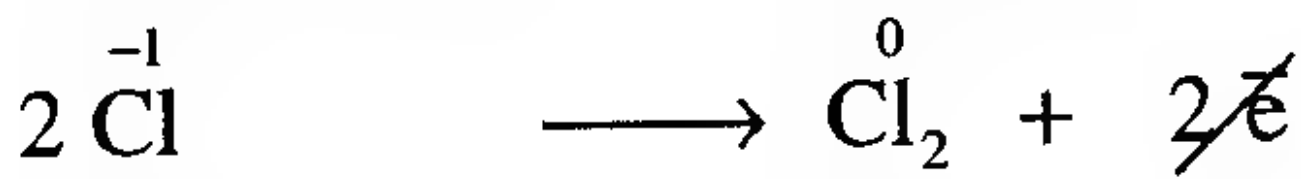
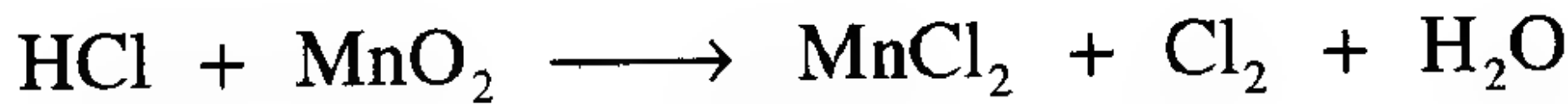
نلاحظ أن عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة في نصفي التفاعل غير متساوية ولكي يكون عدد الإلكترونات متساويا نضرب نصف معادلة الأكسدة في 3 ونصف معادلة الاختزال في 2 والجمع تصبح المعادلة



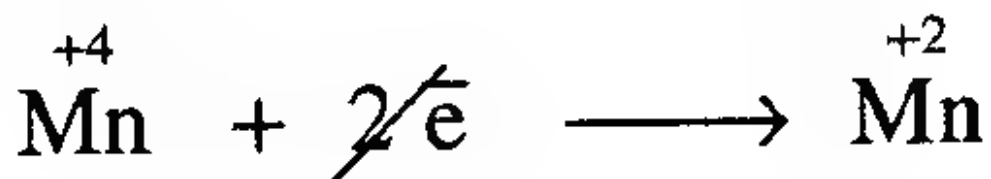
وتصبح المعادلة النهائية



2- تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع ثاني أكسيد المنجنيز لإنتاج كلوريد المنجنيز والكلور والماء

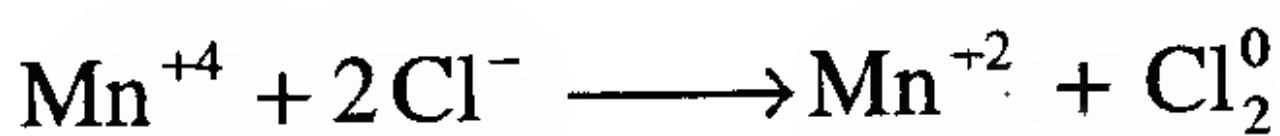


معادلة الأكسدة

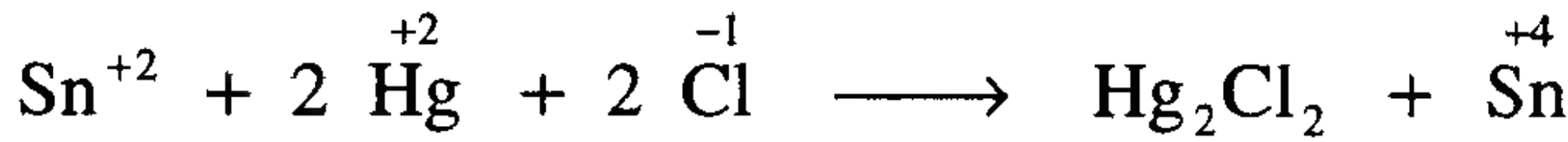
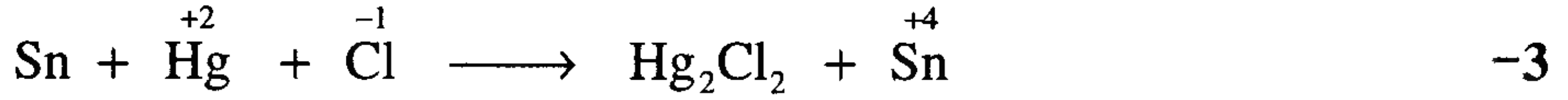


معادلة الاختزال

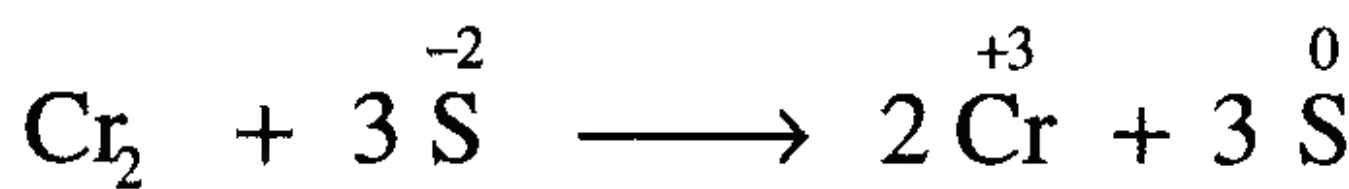
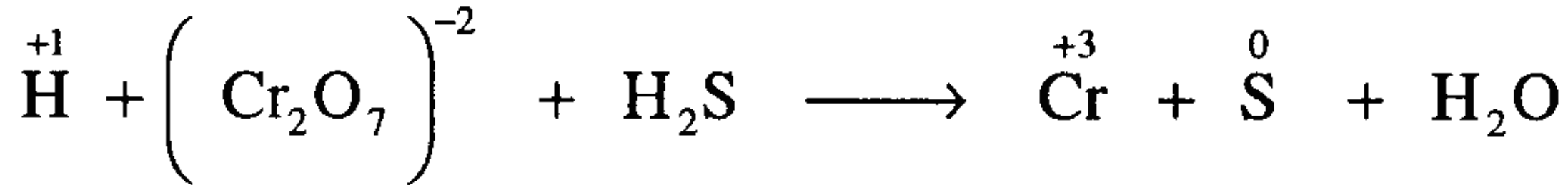
بالجمع



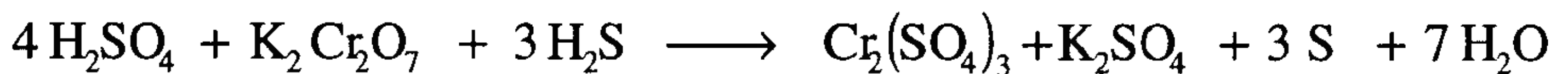
بالتفتيش نجد أن هناك ذرتي أكسجين (O) جهة اليسار تعادلتا بعدد (2H₂O)
جهة اليمين وتعادل (4H) جهة اليمين بعدد (4H⁺) جهة اليسار وحيث إن (Cl₂)
ناتج من حمض الهيدروكلوريك تصبح المعادلة النهائية



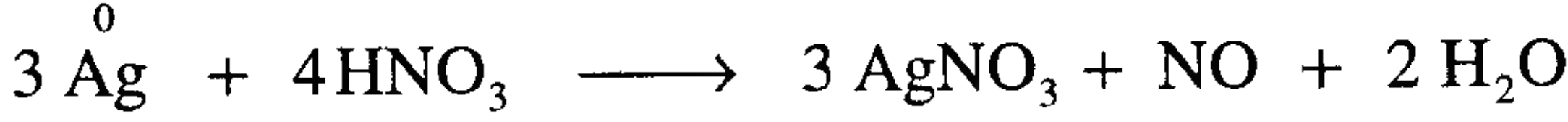
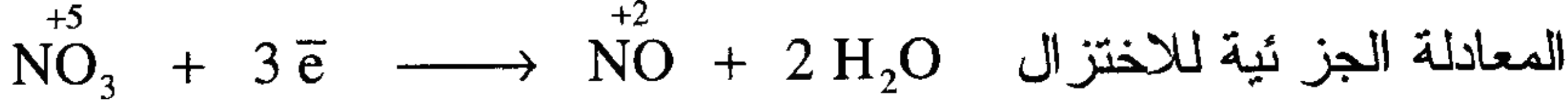
-4- تفاعل كرومات البوتاسيوم مع كبريتيد الهيدروجين في وسط حامضي



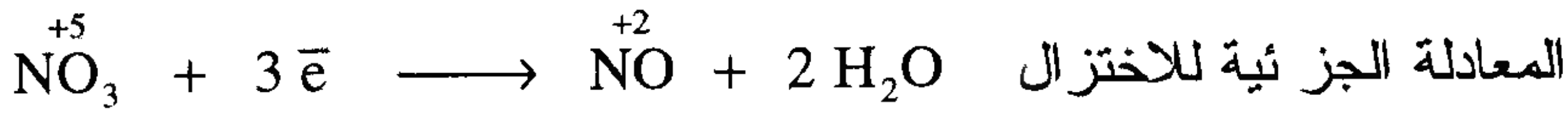
وبالتفتيش بضرب الماء 7× H₂O ولوزن 14 H⁺ جهة اليمين بضرب 8 × H⁺
جهة اليسار وتكون المعادلة النهائية غير الأيونية:



5-تفاعل الفضة مع حمض النيتريك لتكوين نترات الفضة وأكسيد النيتريك والماء

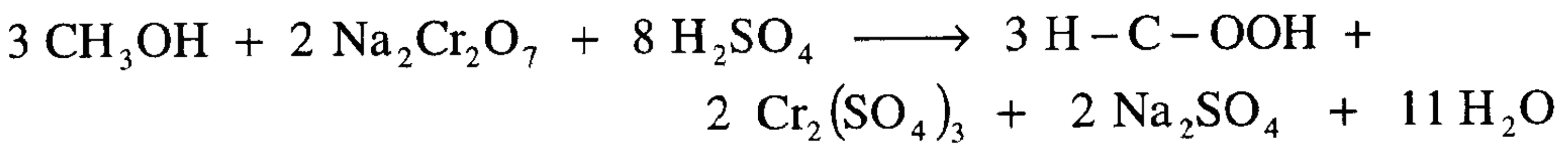
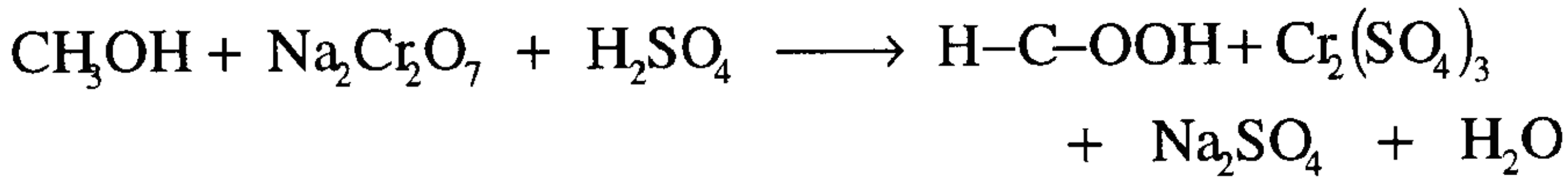


6- تفاعل الفضة مع نترات الصوديوم في وجود حمض الهيدروكلوريك

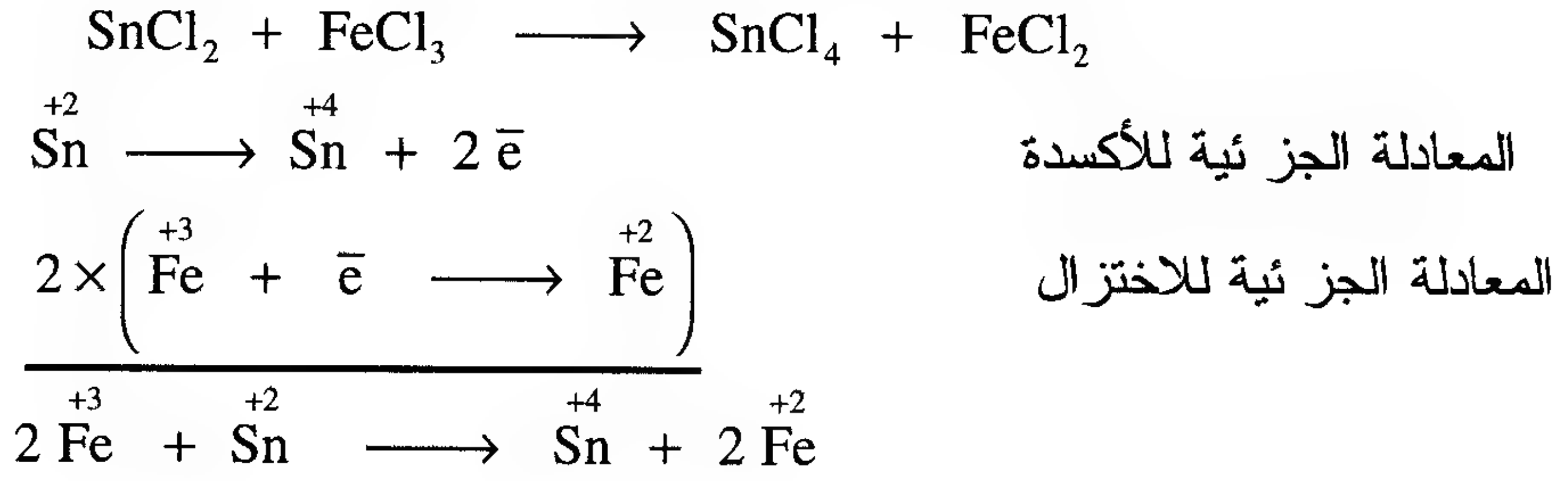


7- تحضير حمض الفورميك H-C-OOH بأكسدة الميثانول بواسطة ثاني

كرومات الصوديوم في وجود حمض الكبريتيك



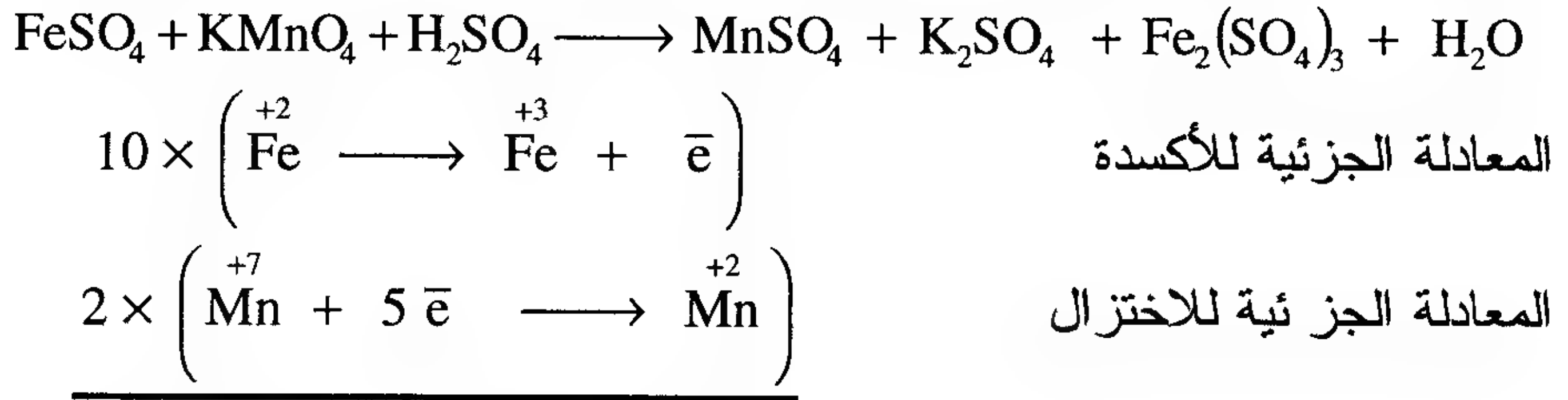
8- تفاعل كلوريد القصديروز مع كلوريد الحديدك



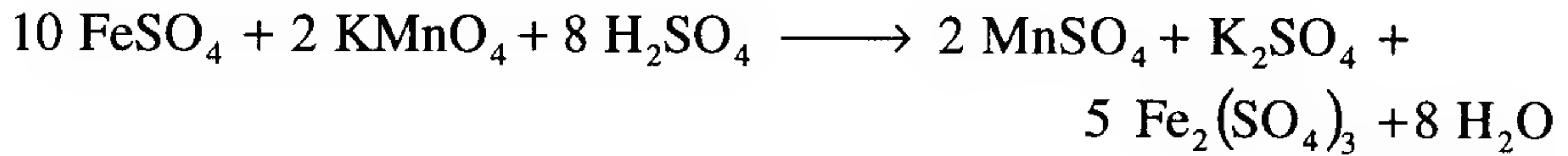
وتكون المعادلة الآتية



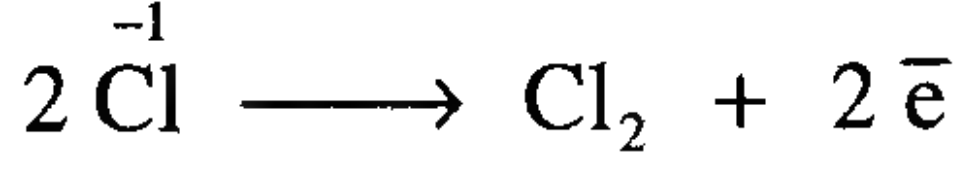
9- تفاعل كبريتات الحديدوز مع برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك



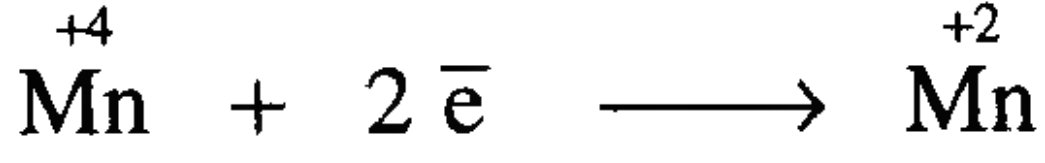
بضرب KMnO_4 جهة اليسار $2 \times$ ليتساوى مع K_2SO_4 جهة اليمين
وبضرب MnSO_4 جهة اليمين $2 \times$ ليتساوى مع KMnO_4 جهة اليسار وعليه
يكون عدد مجموعات SO_4^{-2} جهة اليمين 18 إذن بضرب H_2SO_4 جهة اليسار
وبضرب الماء H_2O جهة اليمين $8 \times$ لوزن المعادلة.



10- تفاعل كلوريد الصوديوم مع ثاني أكسيد المنجنيز في وجود حمض الكبريتيك لإنتاج كبريتات المنجنيز وكبريتات الصوديوم والكلور والماء .



المعادلة الجزئية للأكسدة

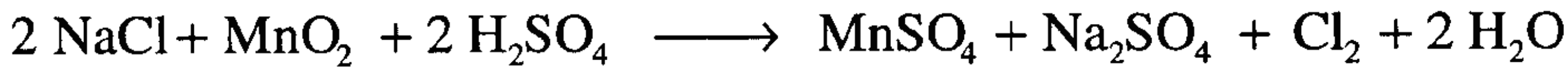


المعادلة الجزئية للاختزال

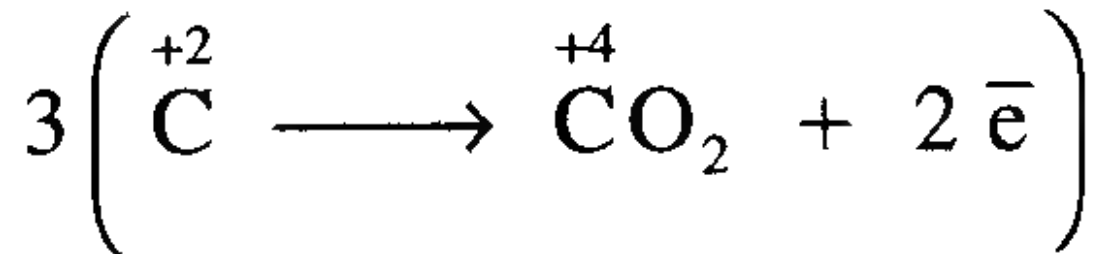
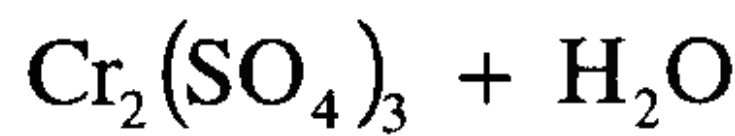
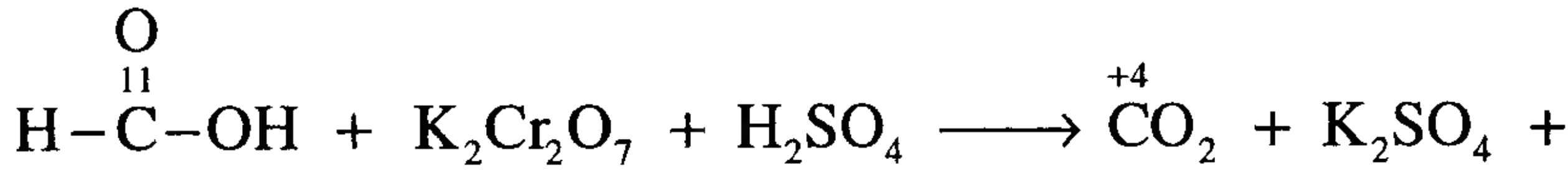


يوجد مجموعتان SO_4^{-2} جهة اليمين إذن نضرب حمض الكبريتيك H_2SO_4

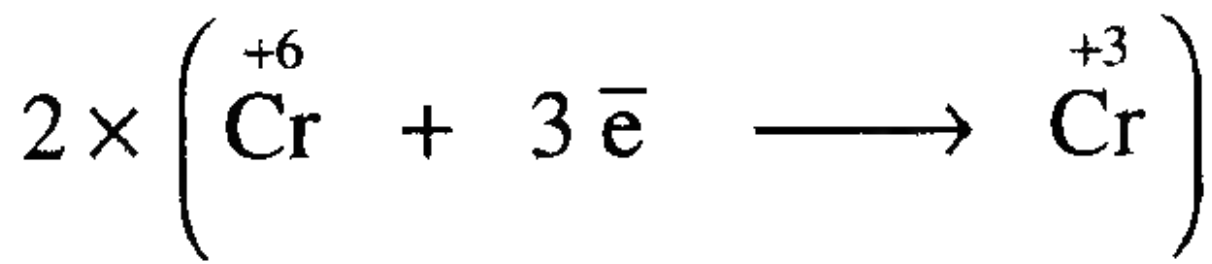
جهة اليسار $2 \times$ ونضرب الماء H_2O جهة اليمين $2 \times$ لوزن المعادلة ونحصل على المعادلة النهائية



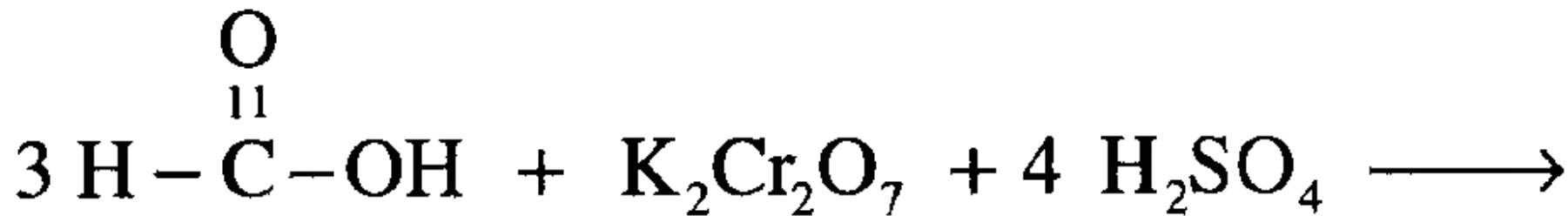
11- اختزال حمض الفورميك إلى CO_2 بواسطة ثنائي كرومات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك



المعادلة الجزئية للأكسدة

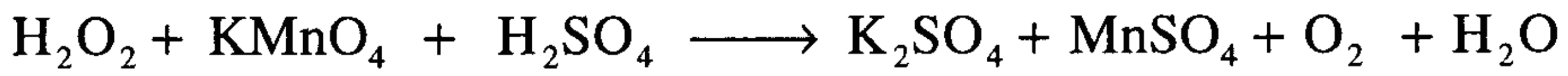


المعادلة الجزئية للاختزال



بالتفتيش نجد البوتاسيوم والكروم والكربون متساوية في جهتي المعادلة ولكن يوجد 4 مجموعات (SO_4) جهة اليمين من 4 H_2SO_4 جهة اليسار يوجد $\left(\overset{+1}{\text{H}} \right)$ 14 جهة اليسار من 7 H_2O جهة اليمين.

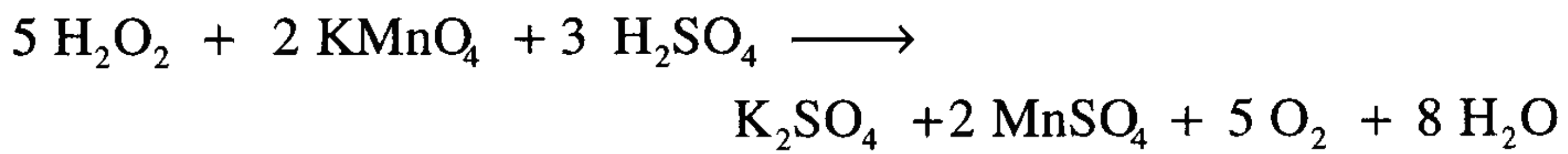
12- أكسدة فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 إلى أكسجين O_2 بواسطة برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك



المعادلة الجزئية للأكسدة $5 \times \left(2 \overset{-1}{\text{O}} \longrightarrow \overset{0}{\text{O}_2} + 2 \bar{e} \right)$

المعادلة الجزئية للاختزال $\left(\overset{+7}{\text{Mn}} + 5 \bar{e} \longrightarrow \overset{+2}{\text{Mn}} \right)$

بالتفتيش نضرب KMnO_4 جهة اليسار $\times 2$ ونوازن 3 مجموعات SO_4 جهة اليسار بضرب $3 \times \text{H}_2\text{SO}_4$ وتكون المعادلة النهائية .



ثانيا: وزن معادلات الأكسدة والاختزال بطريقة الأيون - الإلكترون

A . في وسط حمضي

لوزن معادلات الأكسدة والاختزال بواسطة الأيون إلكترون نتبع الخطوات التالية:

1. اكتب هيكل المعادلة مبينا المواد المتفاعلة والمواد الناتجة من التفاعل التي

تحتوي على العناصر التي تعاني تغيرا في حالة تأكسدها

2. اكتب نصفي معادلة التفاعل (الأكسدة والاختزال) مبينا حالة التأكسد لكل

عنصر على جانبي المعادلة ولا تكتب العناصر كذرات حرة أو أيونات إلا إذا

كانت موجودة على هذه الصورة فعلا. كذلك معادلة العوامل المختزلة والعناصر التي يزيد حالة تأكسدها على كل جانب من جانبي المعادلة.

3. وازن كل معادلة جزيئية بالنسبة لعدد ذرات كل عنصر. في حالة المحلول المتعادل أو الحمضي نضيف (H_2O) أو (H^+) لكي تتوازن ذرات الأكسجين والهيدروجين ونبدأ أولا بموازنة ذرات الأكسجين بإضافة جزئ واحد من الماء (H_2O) للطرف الآخر من المعادلة ثم نستخدم (H^+) لموازنة ذرات الهيدروجين وإذا كان المحلول قاعديا (قلوي) فإننا نستخدم أيون الهيدروكسيد (OH^-) إذا كان هناك ذرة أكسجين (O) زائدة على الجانب الآخر من المعادلة.

4. وازن كل معادلة جزيئية بالنسبة لعدد الشحنات وذلك بإضافة إلكترونات سواء إلى الجانب الأيسر أو الأيمن من المعادلة. اضرب كل معادلة جزيئية في عدد (معامل) تختاره بحيث يكون العدد الكلي للإلكترونات التي فقدتها العوامل المختزلة مساويا لعدد الإلكترونات التي اكتسبتها العوامل المؤكسدة ثم اجمع المعادلتين الناتجتين بعد عملية الضرب. اختصر الحدود المتشابهة على طرفي المعادلة أثناء عملية الجمع ويجب اختصار كل الإلكترونات.

(1) تفاعل ثنائي كرومات البوتاسيوم مع حمض الهيدروكلوريك لإنتاج كلوريد البوتاسيوم وكلوريد الكروم وغاز الكلور والماء



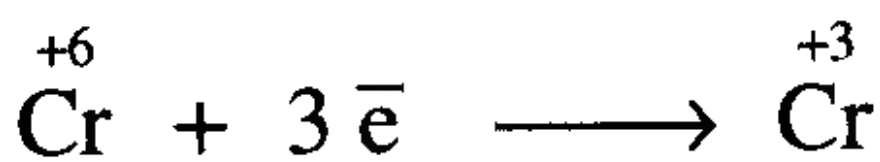
بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ب. الأيون _ إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

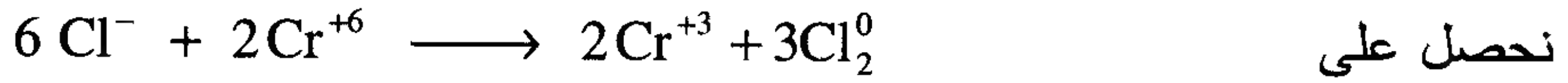
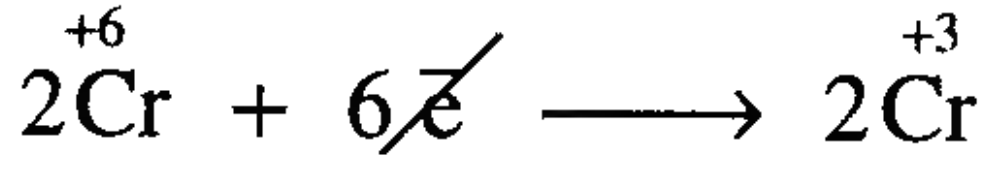
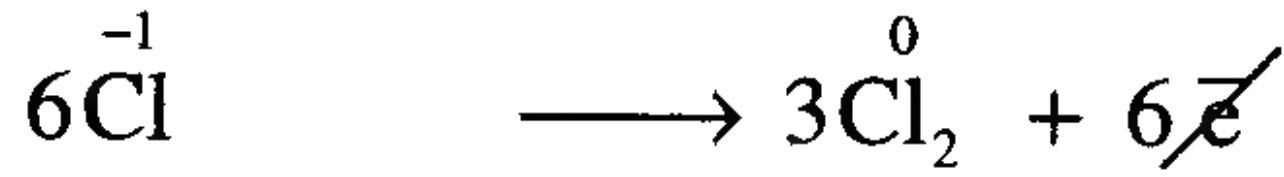


المعادلة الجزيئية للأكسدة



المعادلة الجزيئية للاختزال

بضرب نصف المعادلة الجزئية للأكسدة في المعامل 3 والمعادلة الجزئية للاختزال في المعامل 2 يتساوى عدد الإلكترونات المكتسبة والمفقودة وبالجمع

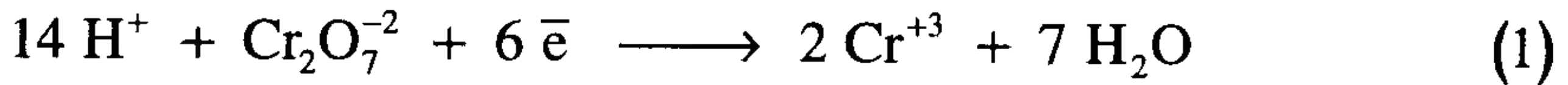
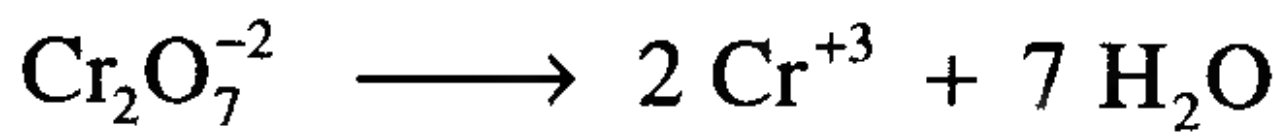
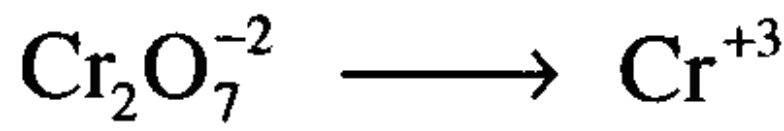


وبالتفتيش نجد في الطرف الأيسر 7 ذرات أكسجين إذا ضرب (H₂O) جهة اليمين في العدد 7 ونضرب (HCl) جهة اليسار في العدد 14 بدلا من 6 ونضوب (KCl) في العدد 2 جهة اليمين لوجود (2K) جهة اليسار ونضع المعاملات 3 بجانب (Cl₂) ، 2 بجانب (CrCl₃) وتكون المعادلة النهائية

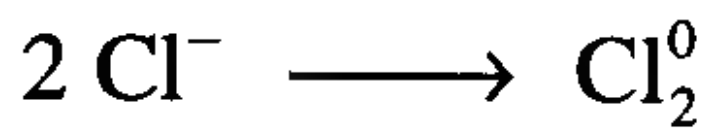


ب. طريقة الأيون - إلكترون

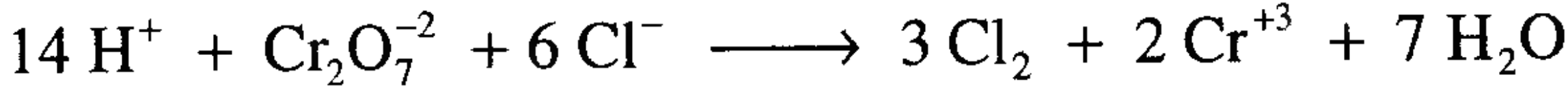
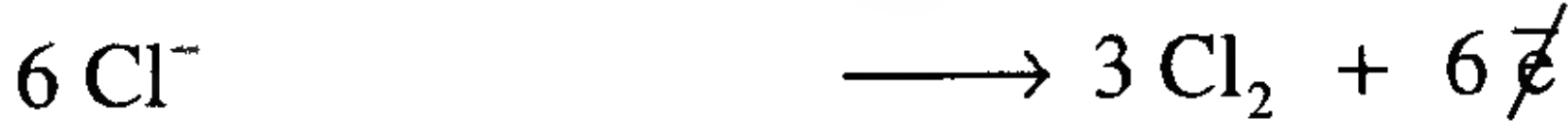
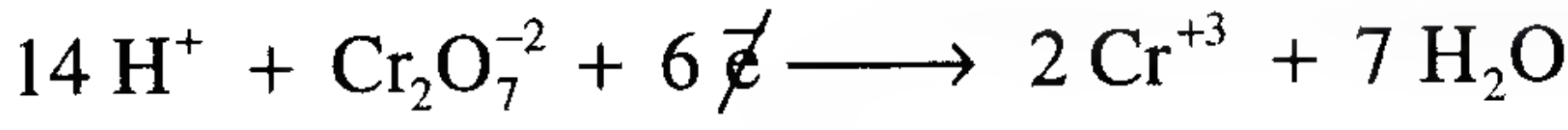
توزن المعادلة الجزئية للاختزال



أضيفت (7H₂O) جهة اليمين لموازنة الأكسجين جهة اليسار وأضيفت (14H⁺) جهة اليسار لموازنة ذرات الهيدروجين جهة اليمين
توزن المعادلة الجزئية للأكسدة

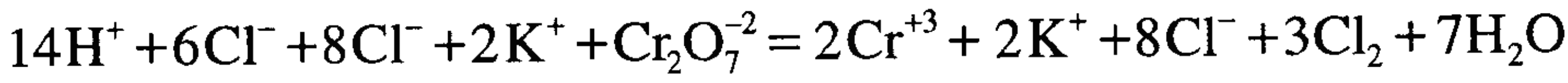


وحيث إن عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة غير متساو في نصفي التفاعل إذا ضرب المعادلة (1) × 1 والمعادلة (2) × 3 وبالجمع تصبح المعادلة

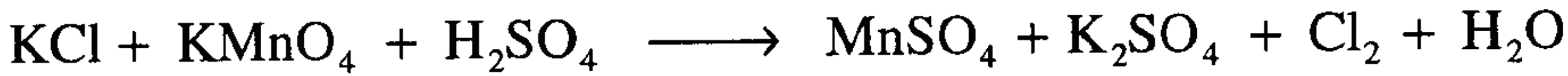


بالتفتيش نلاحظ

أضيف (14H^+) إلى المعادلة على هيئة $(14 \text{H}^+ \text{Cl}^-)$ وتأكسد 6 أيونات من 14 أيون من أيونات الكلور. يمكن إضافة 8 أيونات إضافية من أيون (Cl^-) إلى طرفي المعادلة للدلالة على أيونات الكلور التي لم تتأكسد كذلك يمكن إضافة (2K^+) إلى طرفي المعادلة للإشارة إلى أن $(\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2})$ قد نتج عن $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



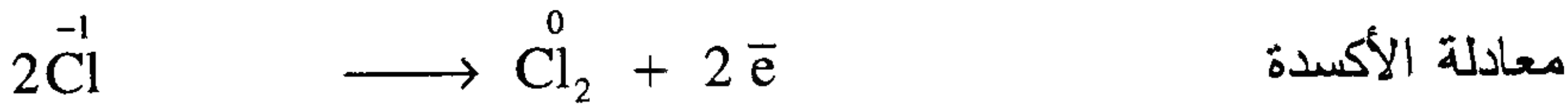
(2) تفاعل كلوريد البوتاسيوم مع برمنجنات البوتاسيوم في وجود حمض الكبريتيك لإنتاج كبريتات المنجنيز وكبريتات البوتاسيوم وغاز الكلور والماء



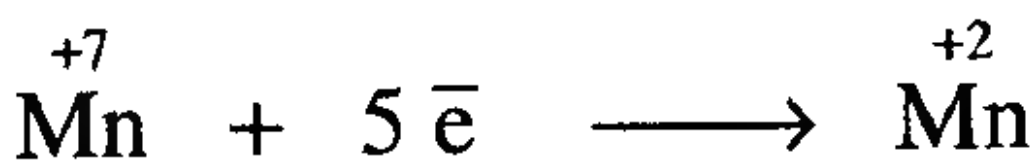
بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ب. الأيون _ إلكترون

أ. طريقة التغير في رقم التأكسد

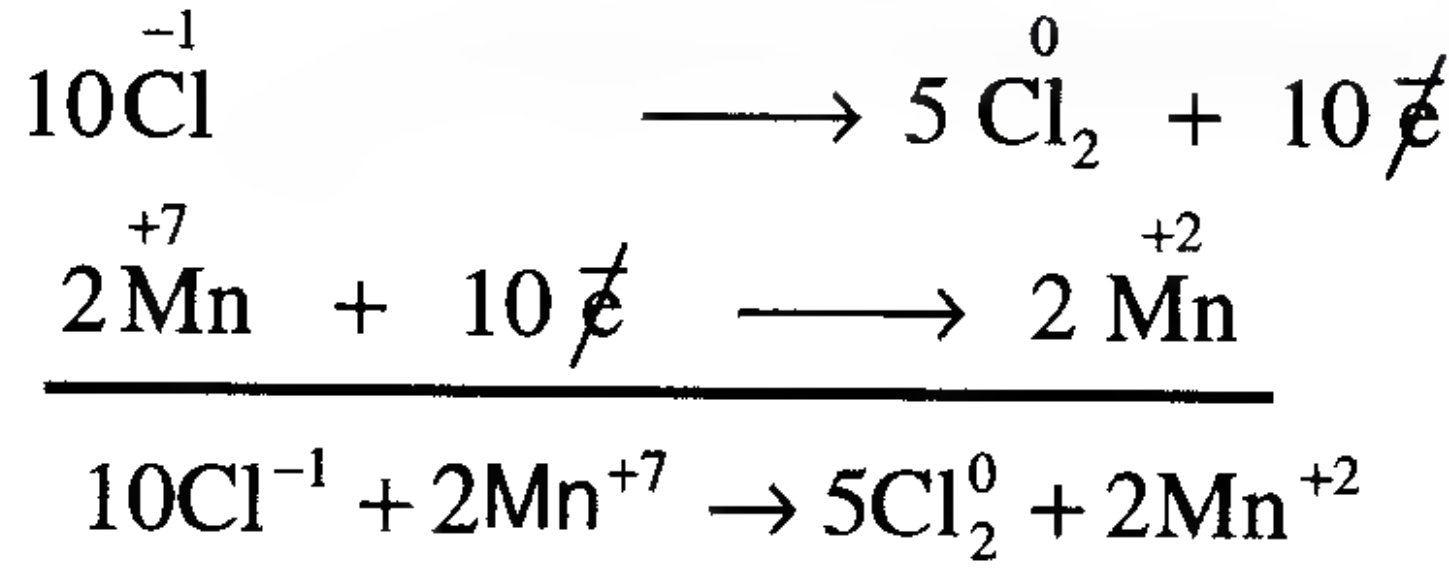


معادلة الأكسدة

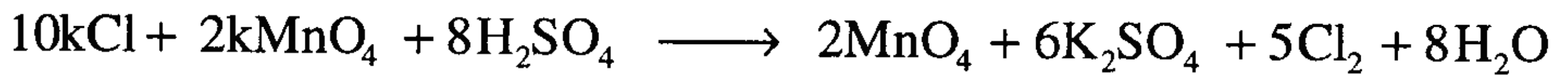


معادلة الاختزال

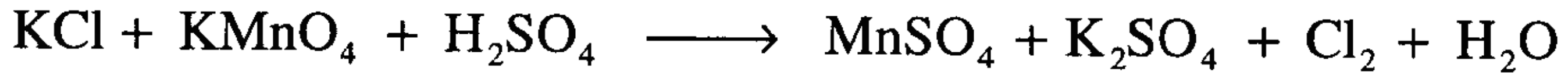
بضرب معادلة الأكسدة في $5 \times$ ومعادلة الاختزال في $2 \times$ يتساوى عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة وتكتب نصفي التفاعل على النحو الآتي



بالتفتيش نجد 12 K جهة اليسار تتعادل مع 6K₂SO₄ جهة اليمين ونجد 8 مجموعات كبريتات (SO₄) جهة اليمين نتجت من 8H₂SO₄ جهة اليسار وتكون المعادلة النهائية .



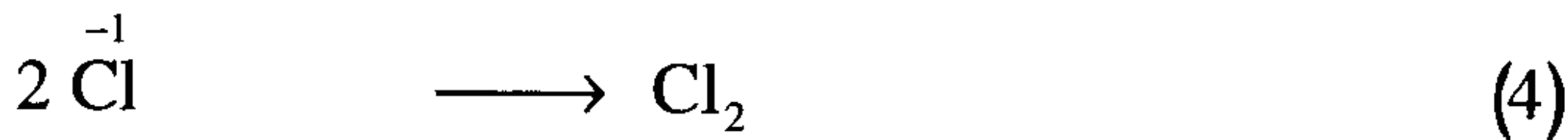
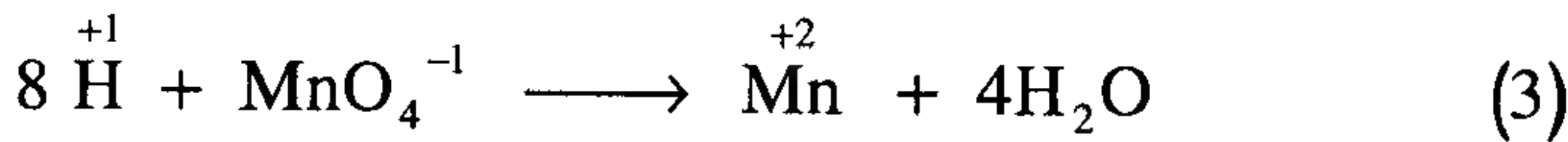
ب. طريقة الأيون-إلكترون.



يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلة كما يلي

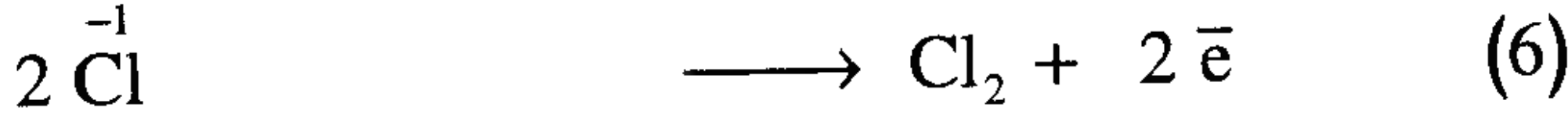


تتطلب المعادلة (1) إضافة 4 H₂O للطرف الأيمن لتتوازن مع ذرات الأكسجين ثم إضافة 8 H⁺ للطرف الأيسر لتتوازن ذرات الهيدروجين أما المعادلة (2) توزن بالطريقة التقليدية بإضافة عدد 2 للطرف الأيسر بذلك تصبح المعادلتان

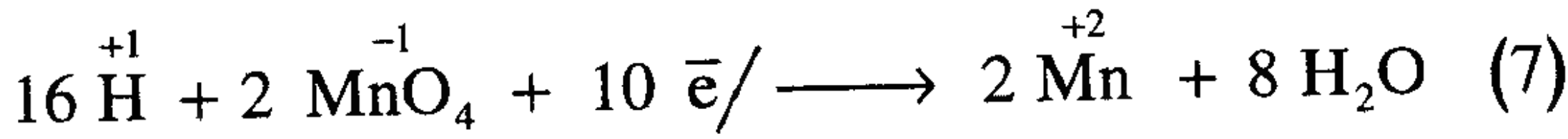


بالنظر إلى الشحنات الموجودة على طرفي كلا المعادلتين نلاحظ المعادلة (3) الشحنة الموجودة على الطرف الأيسر يساوي +7 بينما الطرف الأيمن عليه شحنة قدرها +2 إذا يلزم إضافة 5 e⁻ إلى الطرف الأيسر بينما الشحنة النهائية في

المعادلة (4) تساوي -2 وفي الطرف الأيمن صفر لذا يلزم إضافة $2 \bar{e}$ للطرف الأيمن للمعادلة (4).



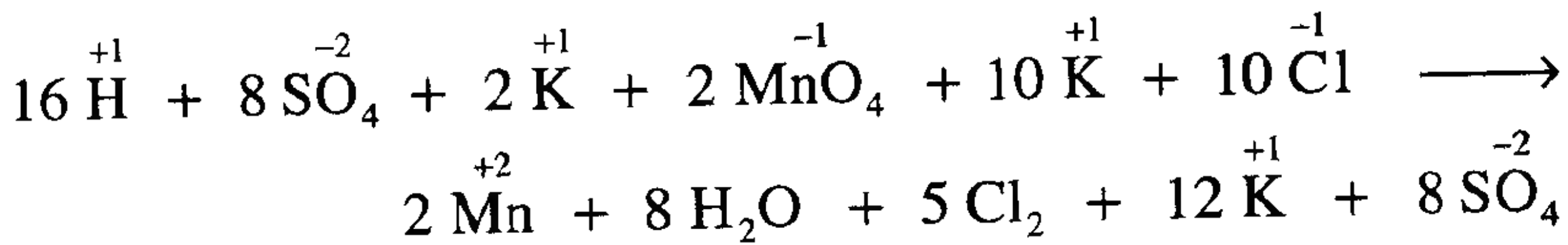
يتضح أن معامل الضرب هو 2 للمعادلة (5) ، 5 للمعادلة (6) بحيث يصبح عدد الإلكترونات المفقودة مساويا لعدد الإلكترونات المكتسبة في نصفي التفاعل.



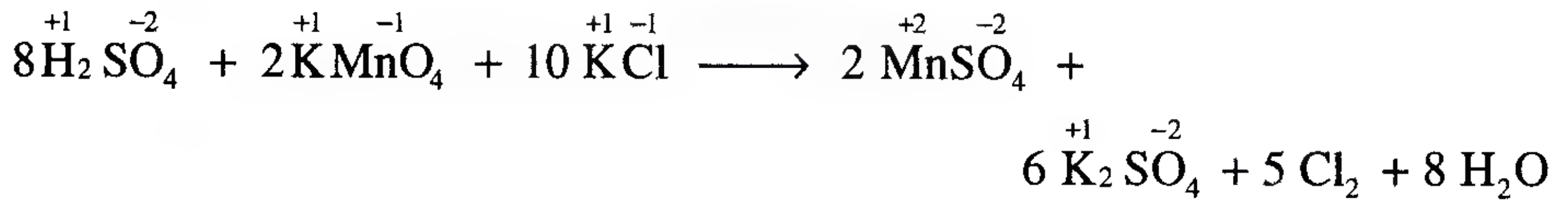
وبالجمع



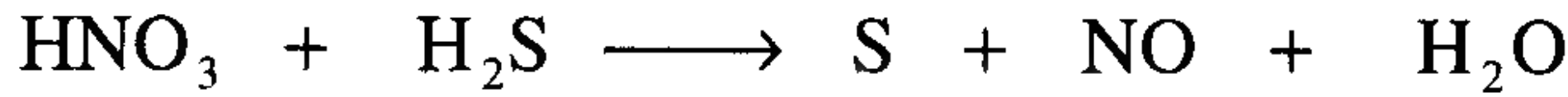
وحيث أن وجود H^{+1} يضاف على هيئة H_2SO_4 فإن 16H^{+1} تعني وجود 8 مجموعات SO_4^{-2} في كل طرف من طرفي المعادلة النهائية كذلك وجود 2MnO_4^{-1} ، 10Cl^{-1} في الطرف الأيسر فإنه يضاف على صورة 2KMnO_4 ، 10KCl لكي تتساوى ذرات K^{+1} ، Cl^{-1} في الطرفين وتصبح المعادلة النهائية



ويتضح أن المركبات الكيميائية المتكونة نتيجة تجمع كل زوج من الأيونات في الطرف الأيسر هي H_2SO_4 ، KMnO_4 ، KCl ويمكن لأزواج الأيونات في الطرف الأيمن من المعادلة النهائية أن تتجمع لتدل على أن تبخر المحلول بعد انتهاء التفاعل يؤدي إلى تبلور كل من K_2SO_4 ، MnSO_4 وتصبح المعادلة



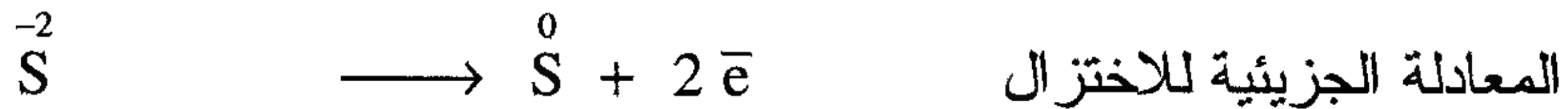
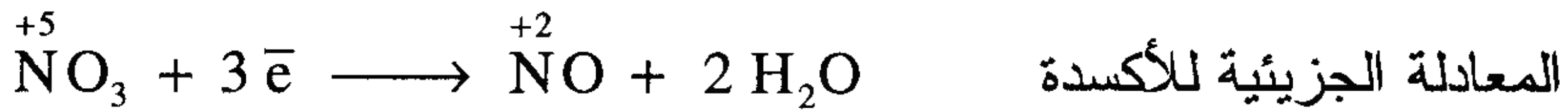
(3) تفاعل حمض النيتريك مع كبريتيد الهيدروجين لإنتاج الكبريت وأكسيد النيتريك والماء



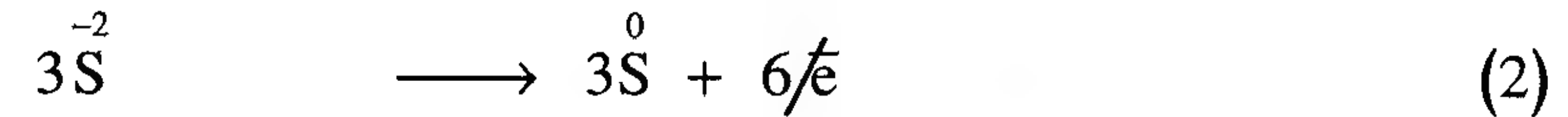
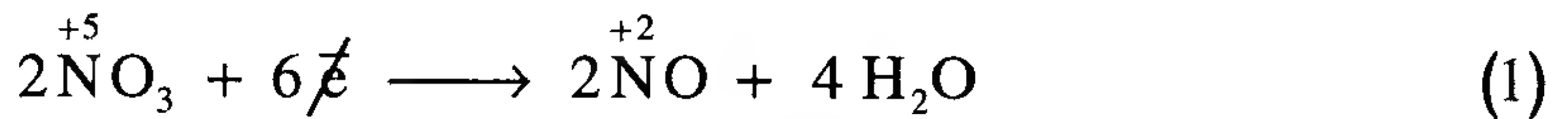
بطريقة

أ. التغير في رقم التأكسد ، ب. الأيون إلكترون

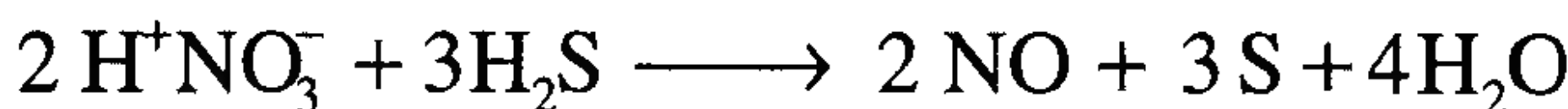
أ. طريقة التغير في رقم التأكسد



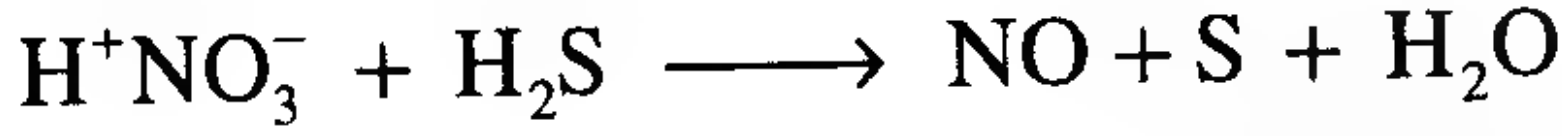
لاحظ أن حالة التأكسد للنيتروجين تتغير من (+5) في الأيون (NO_3^-) إلى (+2) في المركب أكسيد النيتريك (NO) وتتغير حالة التأكسد للكبريت (S) من (-2) في كبريتيد الهيدروجين (H_2S) إلى صفر في الكبريت (S) ولكي تتساوى عدد الإلكترونات المفقودة مع عدد الإلكترونات المكتسبة يلزم ضرب المعادلة (1) في 2 والمعادلة (2) في 3.



بالنفتيش هناك 8 ذرات هيدروجين (H) في الطرف الأيسر من المعادلة تلزم لتكوين ($4\text{H}_2\text{O}$) على الطرف الأيمن من المعادلة وبدأ تكون الصورة النهائية للمعادلة .



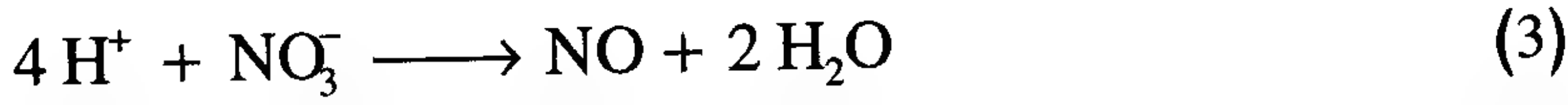
ب. طريقة الأيون - إلكترون



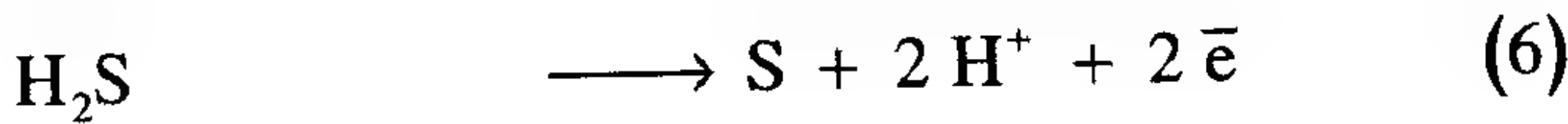
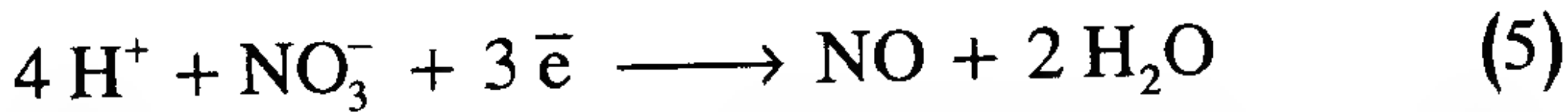
يمكن كتابة الهيكل الجزئي للمعادلات كآتي



في المعادلة (1) يضاف (2 H₂O) إلى الطرف الأيمن لموازنة ذرات الأكسجين ويضاف (4 H⁺) للطرف الأيسر لموازنة ذرات الهيدروجين والمعادلة (2) إضافة (2 H⁺) للطرف الأيمن.

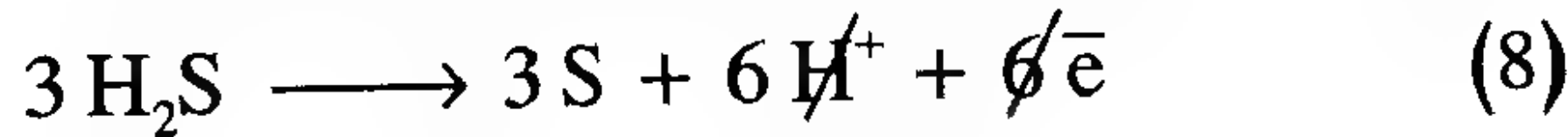


في المعادلة (3) تكون الشحنة النهائية على الطرف الأيسر (+3) وعلى الطرف الأيمن تساوي صفراً لذلك يلزم إضافة (3 e⁻) إلى الطرف الأيسر وفي المعادلة (4) نجد الشحنة النهائية على الطرف الأيسر تساوي صفراً وعلى الطرف الأيمن (+2) لذلك يلزم إضافة (2 e⁻) إلى الطرف الأيمن.



بضرب المعادلة (5) في 2 والمعادلة (6) في 3

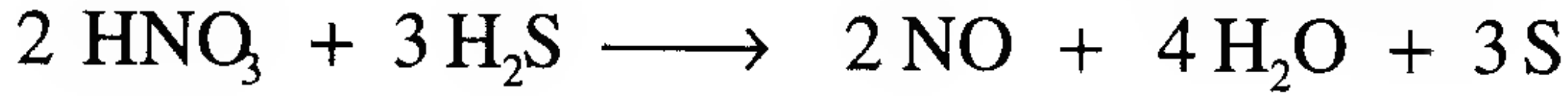
2



بالجمع



وتبين هذه المعادلة كل الأيونات والمركبات المتفاعلة في الصورة المناسبة لها.
وتكون المعادلة غير الأيونية النهائية.



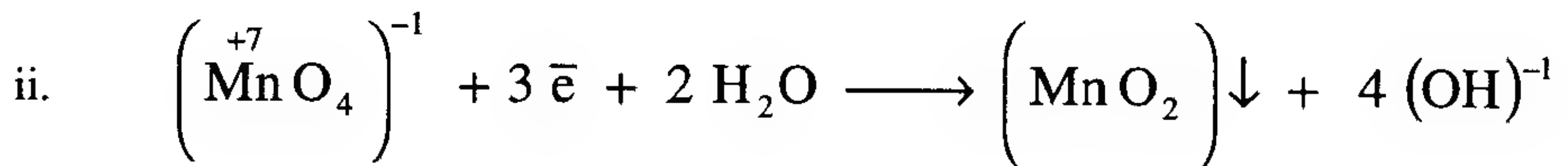
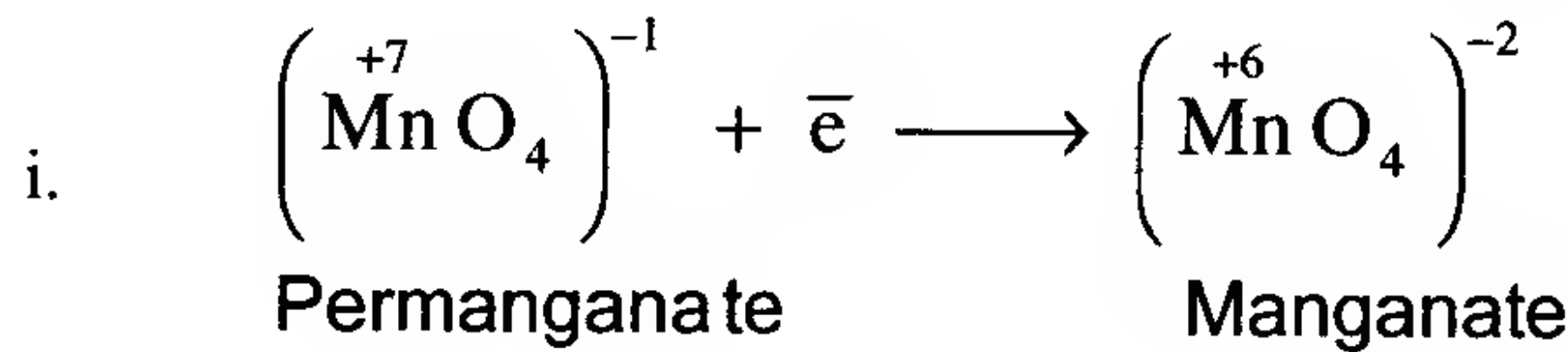
B . تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي

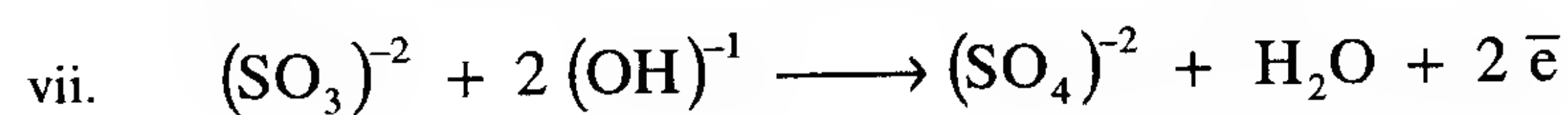
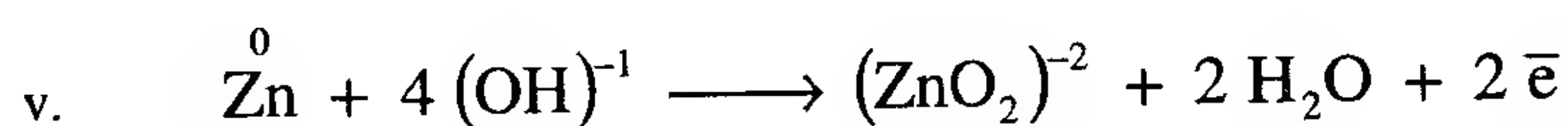
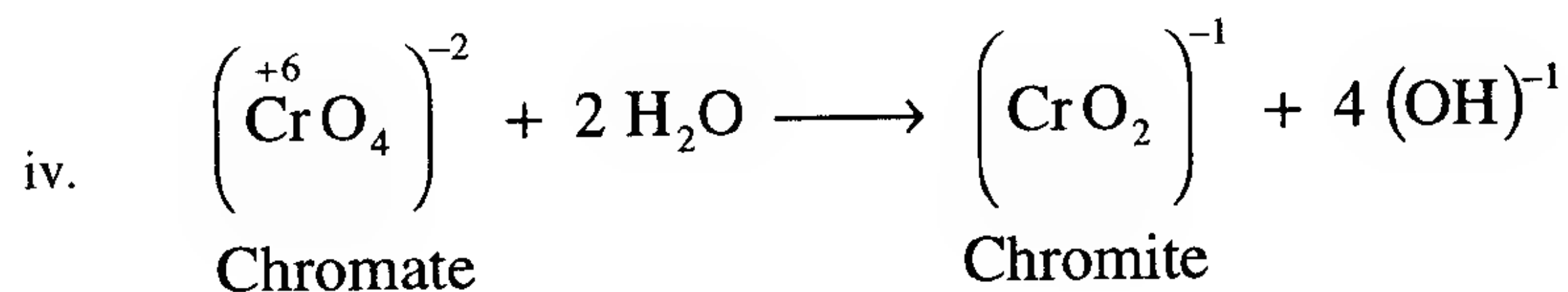
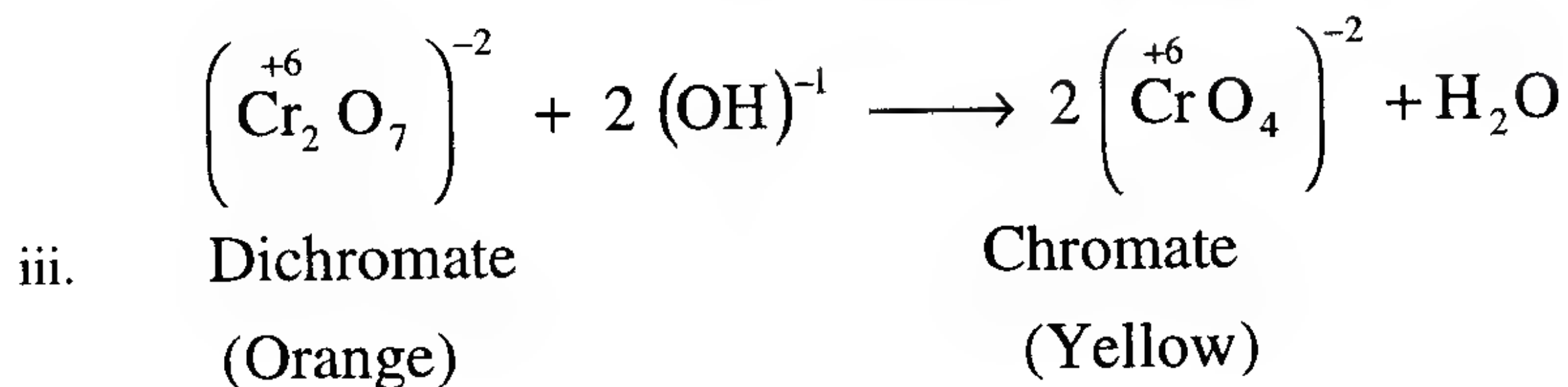
نستخدم H_2O و أيون الهيدروكسيد (OH^-) لإتمام الموازنة ماديا ونتبع الخطوات الآتية:

- i. نوازن التفاعل كما لو كان يحدث في وسط حمضي
- ii. نجري تحويل التفاعل إلى الوسط القاعدي بإضافة أيون هيدروكسيد واحد (OH^-) لطرفي المعادلة مقابل كل (H^+) يجب حذفه.
- iii. ثم أخيرا نوازن الشحنات بإضافة إلكترونات

مع ملاحظة:

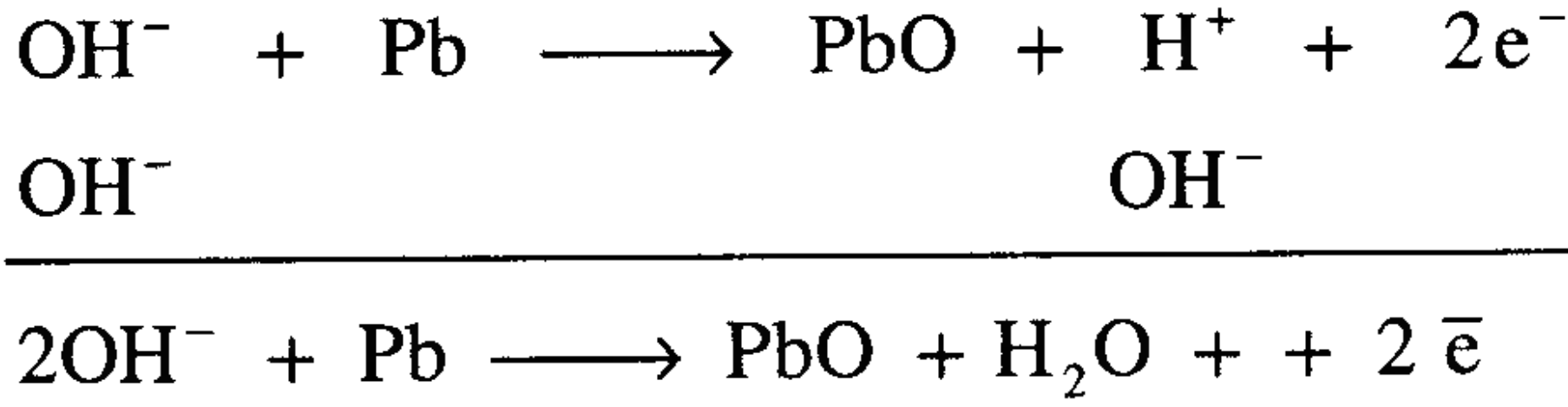
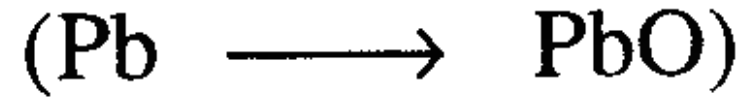
يختزل أيون البرمنجنات $\left(\text{MnO}_4\right)^{-1}$ أما إلى أيون منجنات $\left(\text{MnO}_4\right)^{-2}$ أو ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 ويختزل أيون ثنائي الكرومات $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{-2}$ إلى أيون كرومات وأيون الكرومات إلى كروميت كالأتي





مسائل محلولة في تفاعلات الأكسدة والاختزال في وسط قاعدي أمثلة:

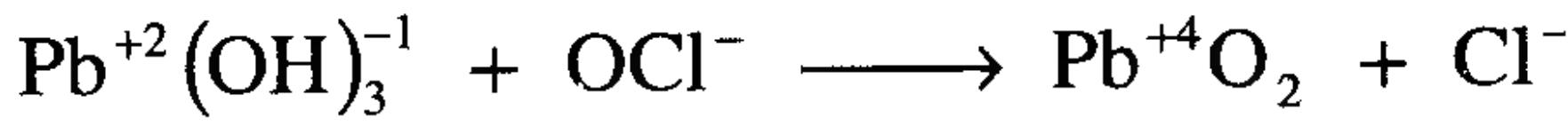
(1) أوزن نصف معادلة التفاعل الآتي في وسط قاعدي بطريقة
الأيون-إلكترون



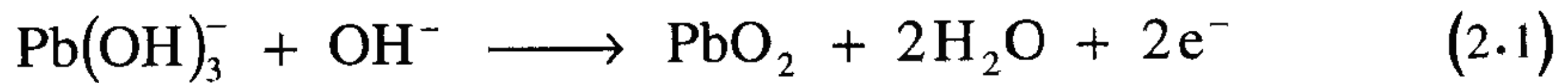
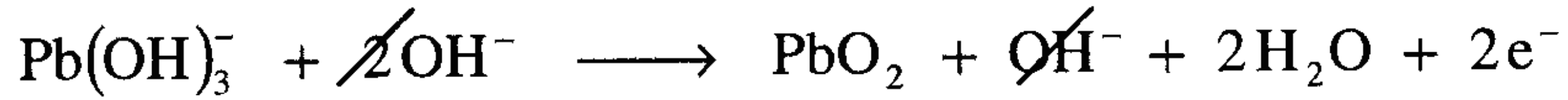
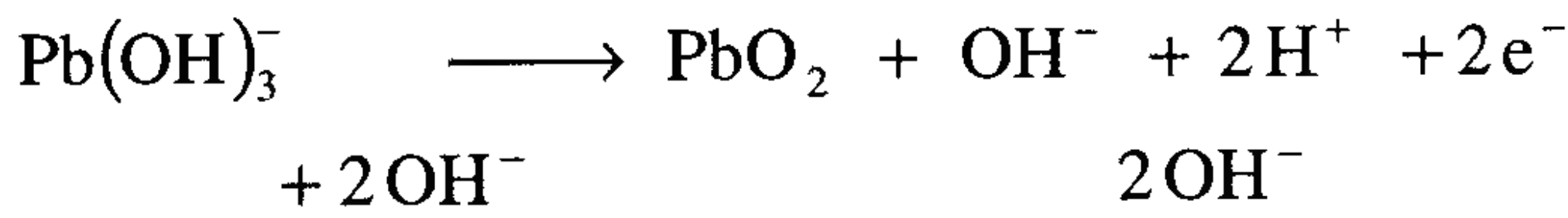
ولحذف H^+ من جهة اليمين نضيف OH^- لكل طرف من طرفي المعادلة

$$Pb + 2(OH)^{-1} \longrightarrow PbO + H_2O + 2e^-$$

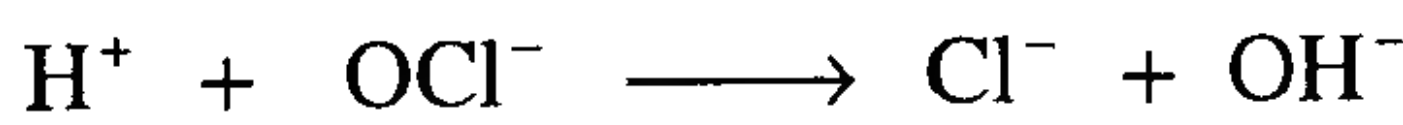
(2) أوزن المعادلة الآتية لأكسدة أيون البلامبايت (Plumbite ion) $Pb(OH)_3^{-1}$ إلى ثاني أكسيد الرصاص (PbO_2) بواسطة أيون الهيبوكلورايت في محلول قاعدي



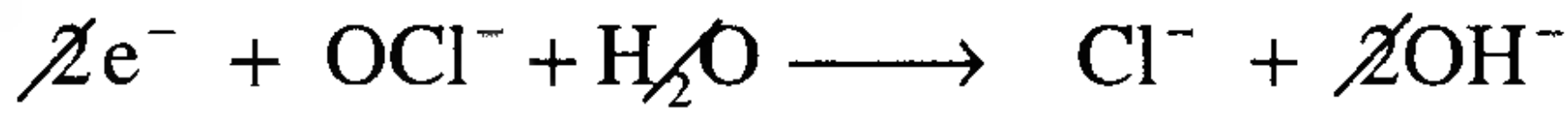
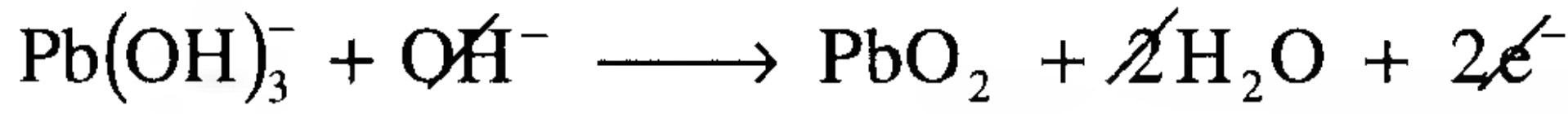
نصف المعادلة الجزئية للأكسدة



نصف المعادلة الجزئية للاختزال



بجمع نصفي المعادلة (2.1) & (2.2) نحصل على المعادلة النهائية الآتية

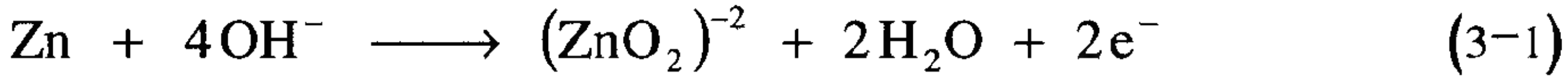
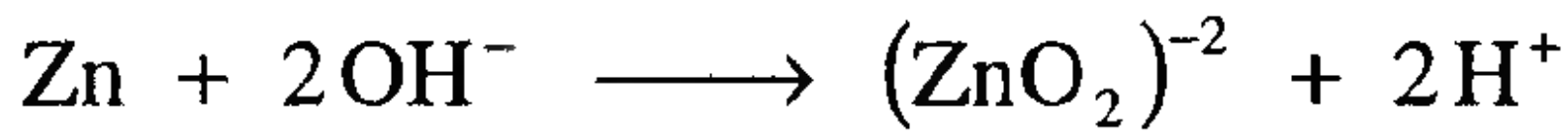


(3) أكسدة الزنك (Zn) بواسطة كرومات البوتاسيوم في وسط

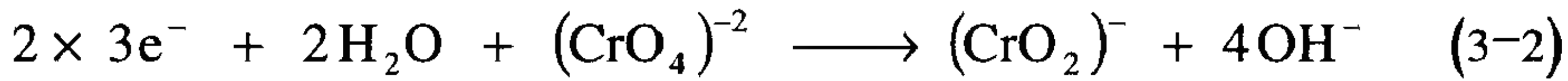
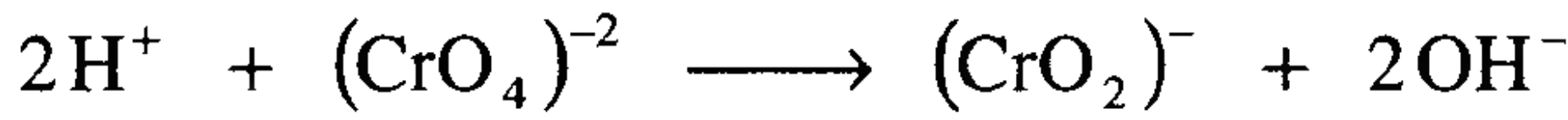
قاعدى إلى أيون الزنكات $(\text{ZnO}_2)^{-2}$ وأيون الكروميت $(\text{CrO}_2)^-$
بطريقة الأيون إلكترون



المعادلة الجزئية للأكسدة

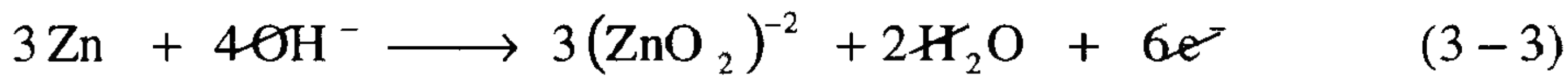


المعادلة الجزئية للاختزال

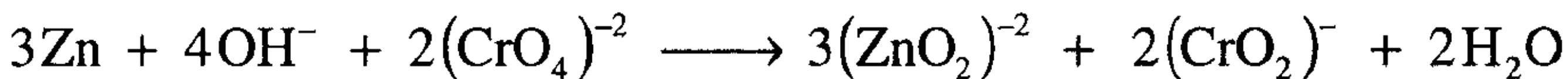


بمساواة عدد الإلكترونات في معادلة 3.1 بعدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة

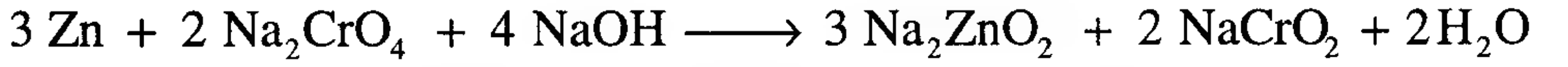
3.2 وذلك بضرب الأولى $\times 3$ والثانية $\times 2$ نجد أن



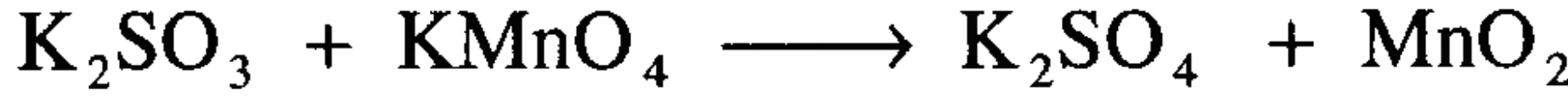
بجمع المعادلتين (3-3)، (3-4) وتصفية التماثل في الجانبين نحصل على



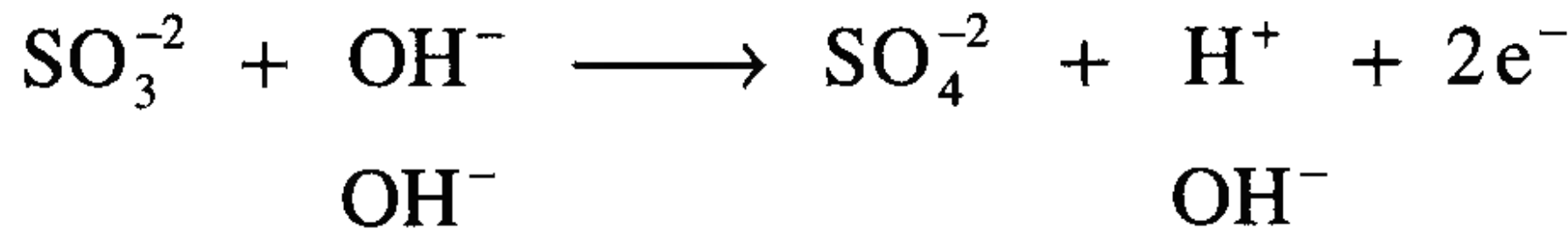
وبتحويلها إلى معادلة جزئية نحصل على المعادلة الجزئية النهائية



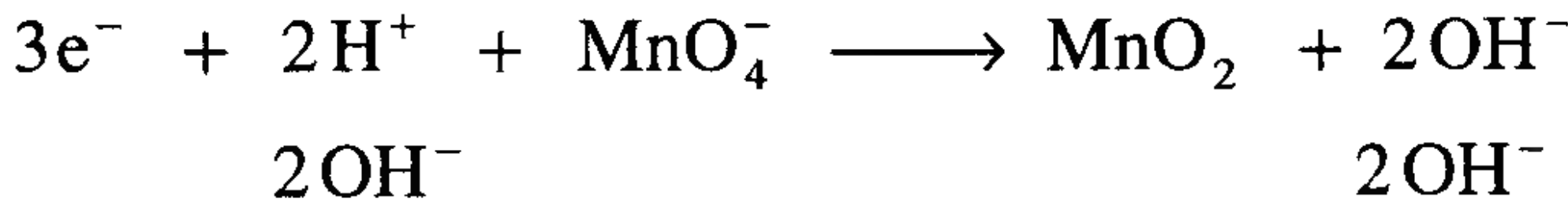
(4) أكسدة K_2SO_3 إلى K_2SO_4 بواسطة KMnO_4 واختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 في وسط قاعدي



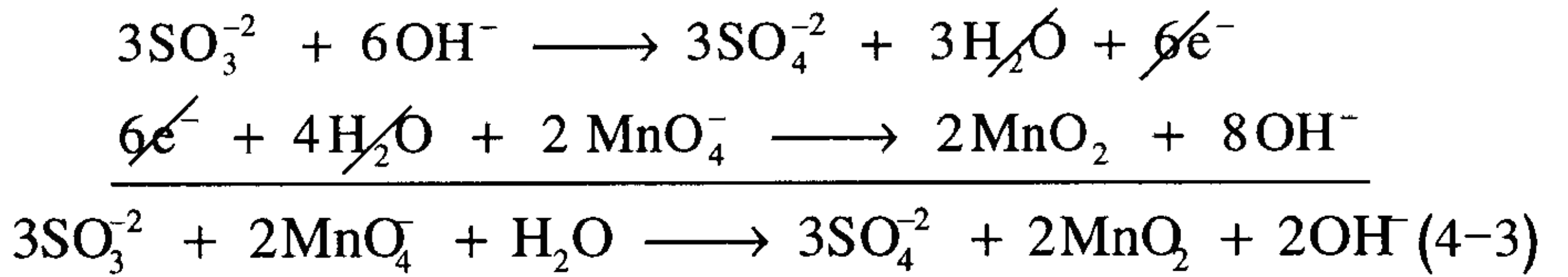
المعادلة الجزئية للأكسدة



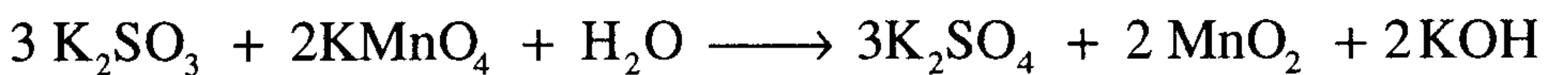
المعادلة الجزئية للاختزال



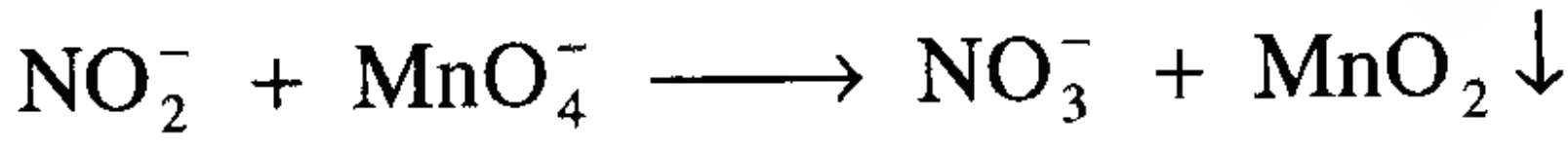
بمساواة عدد الإلكترونات المكتسبة في المعادلة (4.1) مع عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (4.2) نضرب الأولى $3\times$ والثانية $2\times$ نحصل على المعادلة (4.3) بعد حذف المتشابهات



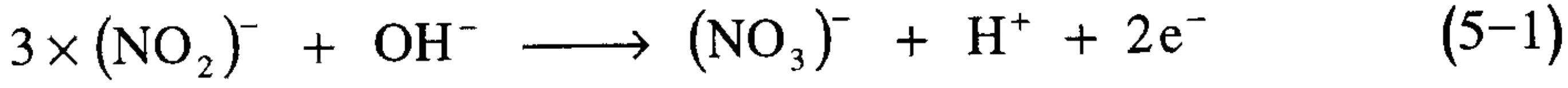
وتكون المعادلة الجزئية النهائية



(5) أكسدة مجموعة نيتريت $(\text{NO}_2)^-$ إلى نترات $(\text{NO}_3)^-$ بواسطة برمنجنات البوتاسيوم KMnO_4 واختزالها إلى MnO_2 في وسط قاعدي



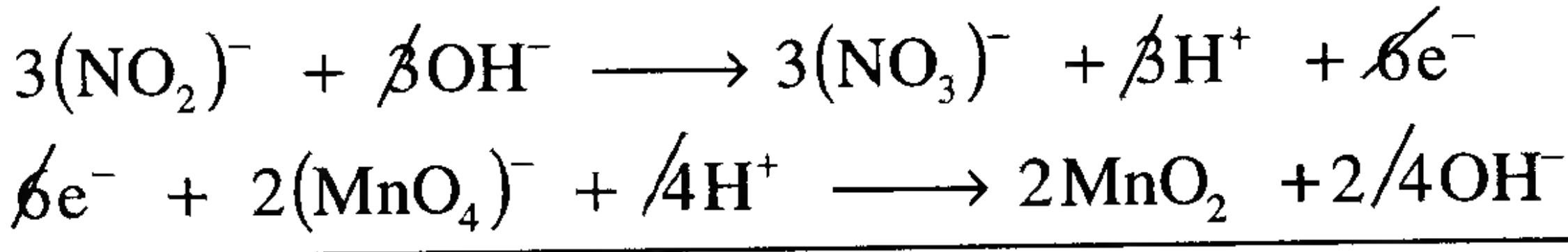
المعادلة الجزئية للأكسدة



المعادلة الجزئية للاختزال



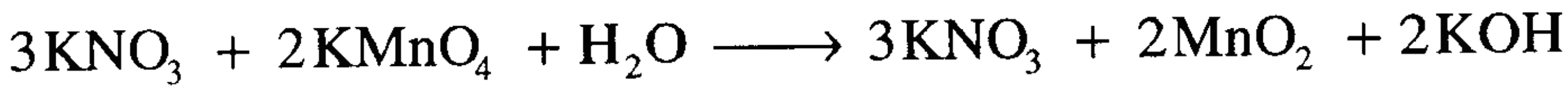
لمساواة عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (5.1) مع عدد الإلكترونات المكتسبة في المعادلة (5.2) وذلك بضرب الأولى $3 \times$ والثانية $2 \times$ نحصل على المعادلتين



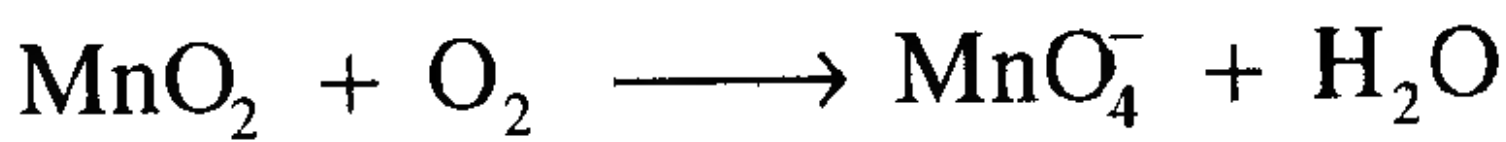
وبجمعهما وحذف المتشابهات من الطرفين نحصل على



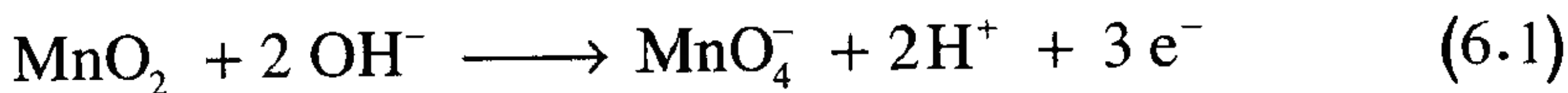
وتكون المعادلة الجزئية النهائية



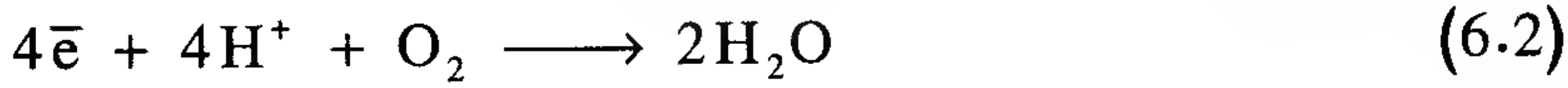
(6) أكسدة ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 إلى بيرمنجنات $(\text{MnO}_4)^-$ بواسطة الأكسجين (O_2) واختزاله إلى الماء في وسط قاعدي



المعادلة الجزئية للأكسدة

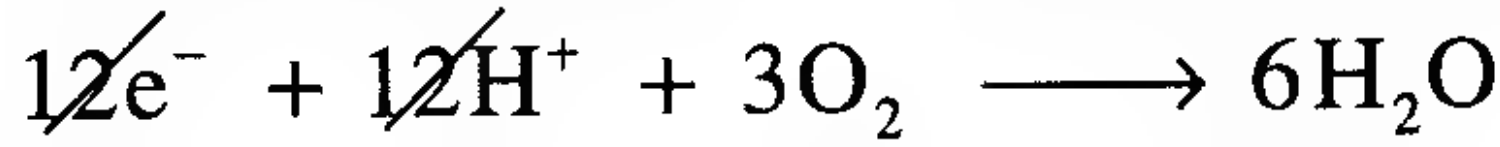
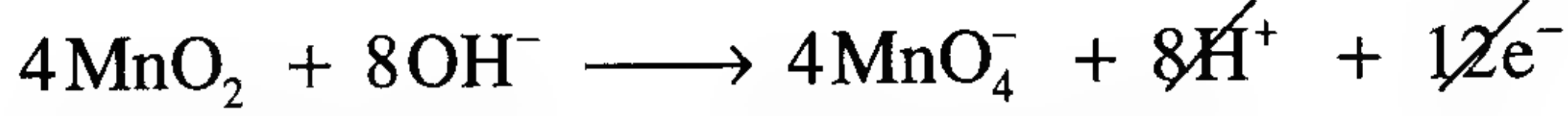


المعادلة الجزئية للاختزال

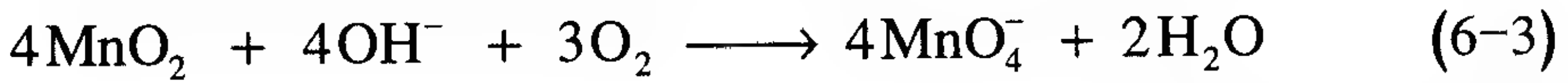
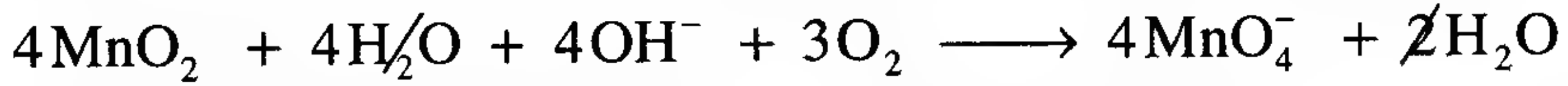
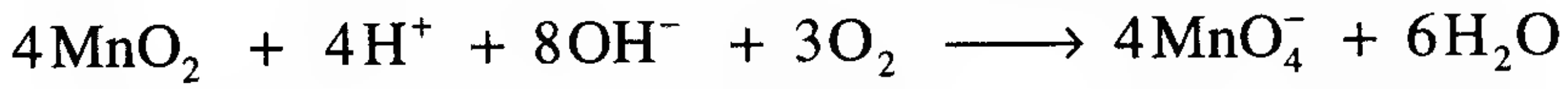


لموازنة عدد الإلكترونات المفقودة والمكتسبة نضرب المعادلة الأولى $4 \times$

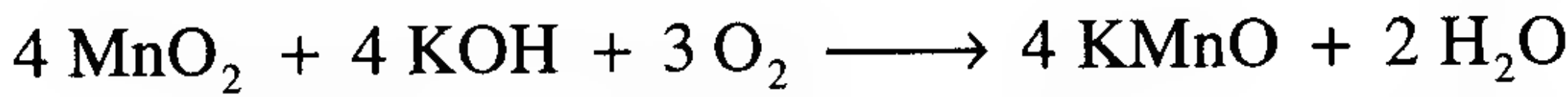
والمعادلة الثانية $3 \times$



بحذف المتشابهات وجمع المعادلتين نحصل على المعادلة (6-3)



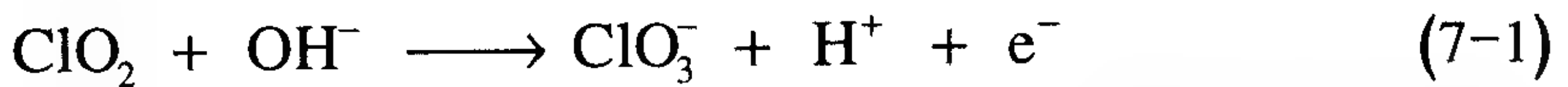
المعادلة الجزئية النهائية



(7) أكسدة ثاني أكسيد الكلور (ClO_2) إلى أيون الكلورات (ClO_3^-) واختزاله إلى أيون كلوريت (ClO_2^-) في وسط قاعدي



المعادلة الجزئية للأكسدة



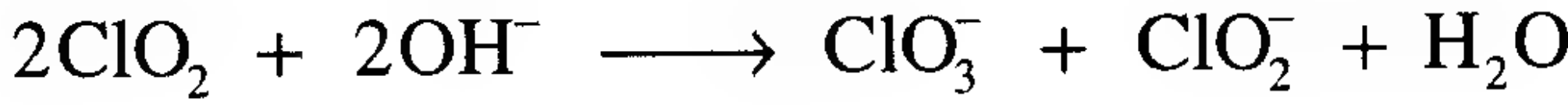
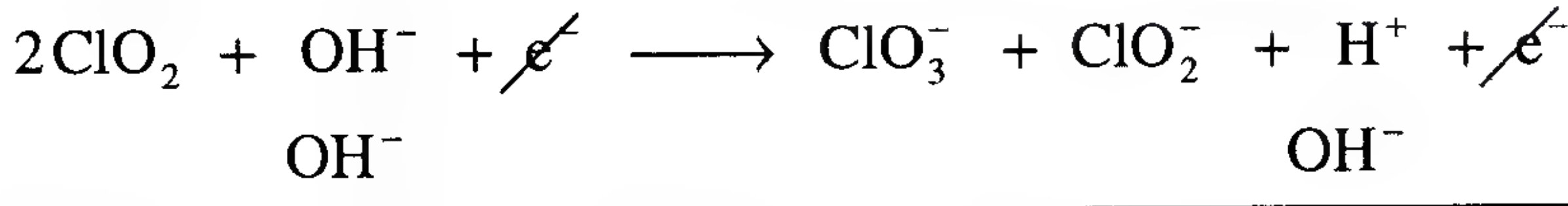
المعادلة الجزئية للاختزال



عدد الإلكترونات المفقودة في المعادلة (7-1) يساوي عدد الإلكترونات المكتسبة

في (7-2) وبإضافة OH^- لطرفي المعادلة وبجمعها وحذف المتشابهات نحصل

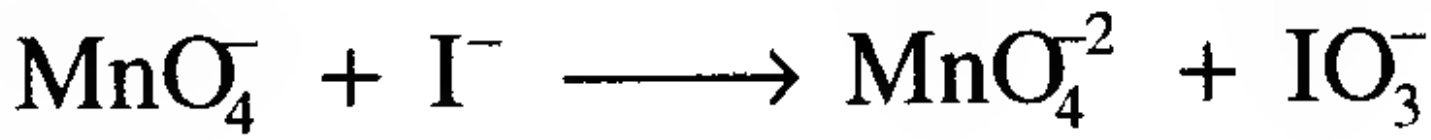
على المعادلة الأيونية (7-3)



المعادلة الجزيئية النهائية



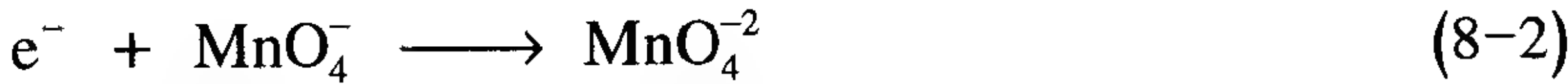
(8) أكسدة أيون الأيوديد I^- إلى أيودات IO_3^- بواسطة أيون البرمنجنات MnO_4^- واختزاله إلى أيون المنجنات MnO_4^{2-} في وسط قاعدي



المعادلة الجزيئية للأكسدة

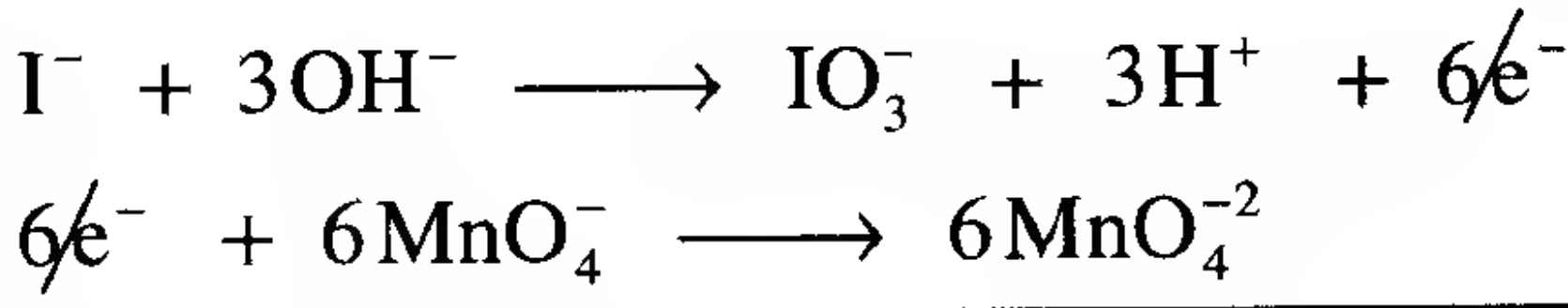


المعادلة الجزيئية للاختزال

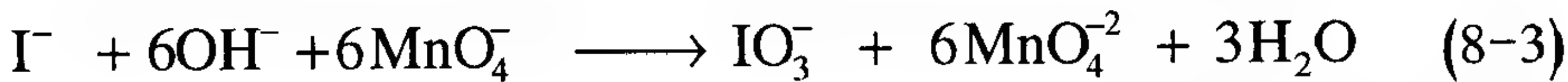
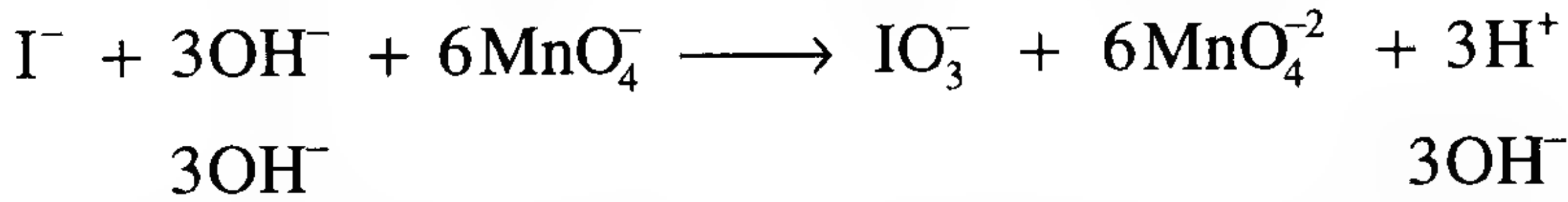


بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (8-1) & (8-2) بضرب الأولى $1 \times$

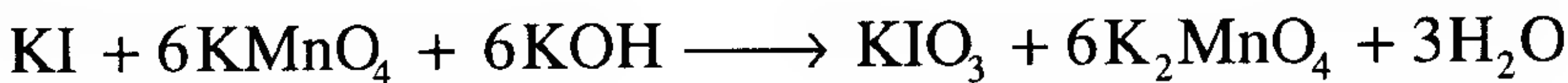
والثانية $6 \times$ نحصل على المعادلتين



بجمعهما وإضافة 3OH^- للطرفين وحذف المتشابهات نحصل على المعادلة (8-3)



المعادلة الجزيئية النهائية

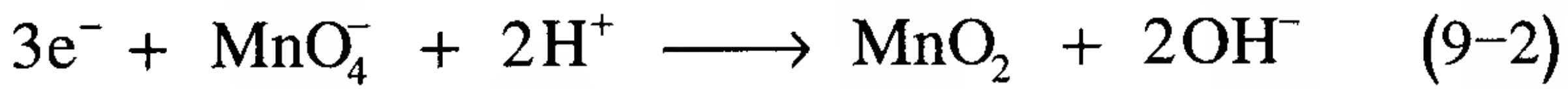


(9) أكسدة أيون النيتريد $(N)^{-3}$ إلى أيون نترات $(NO_3)^{-}$ بواسطة أيون البرمنجنات $(MnO_4)^{-}$ واختزالها إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 في وسط قاعدي

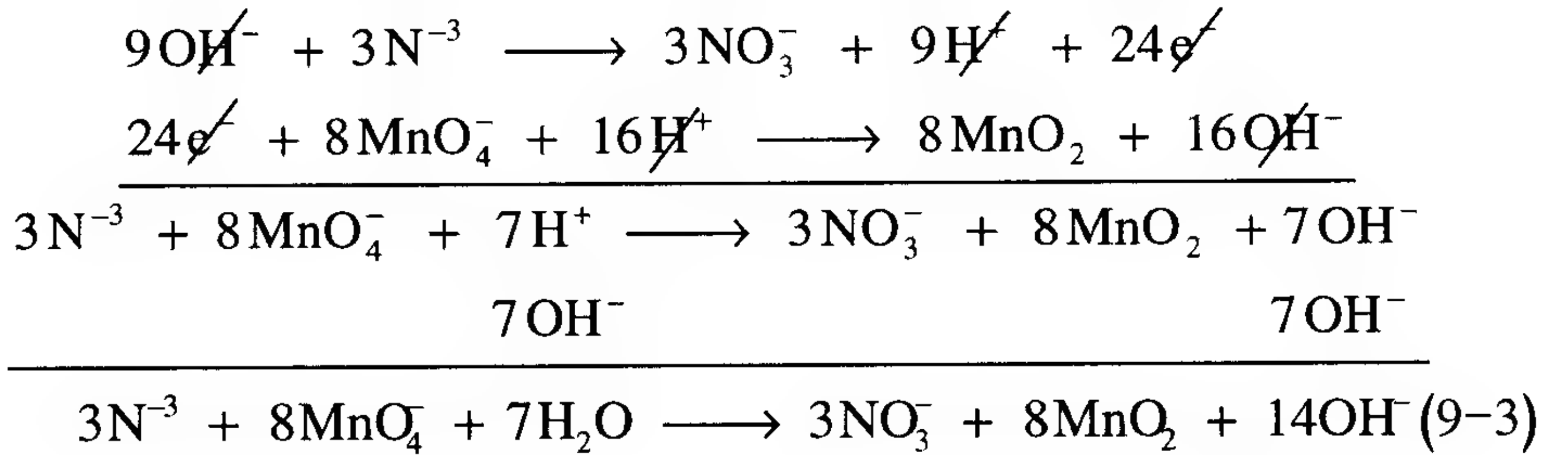
المعادلة الجزئية للأكسدة



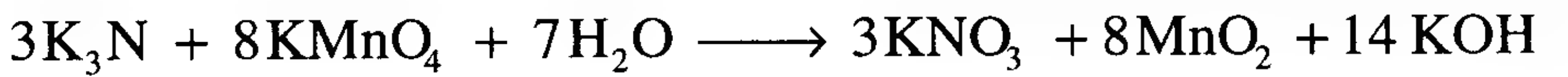
المعادلة الجزئية للاختزال



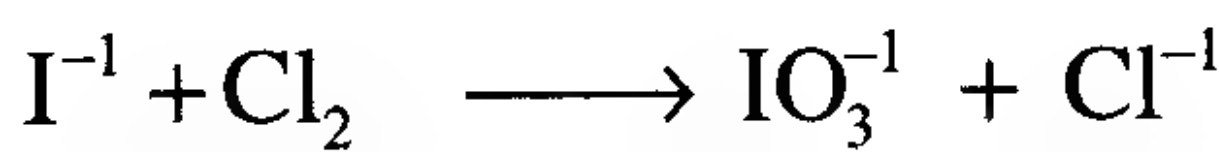
بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (9-1) & (9-2) بضرب الأولى $3 \times$ والثانية $8 \times$ وجمعهما نحصل على المعادلة (9-3) بعد حذف المتشابهات وإضافة $(7OH^{-})$ لكلا الطرفين لمعادلة $(7H^{+})$ جهة اليسار ونحصل على



المعادلة الجزئية النهائية



(10) أكسدة أيون الأيوديد $(I)^{-}$ إلى أيودات $(IO_3)^{-}$ بواسطة الكلور واختزاله إلى أيون الكلوريد $(Cl)^{-}$ في وسط قاعدي



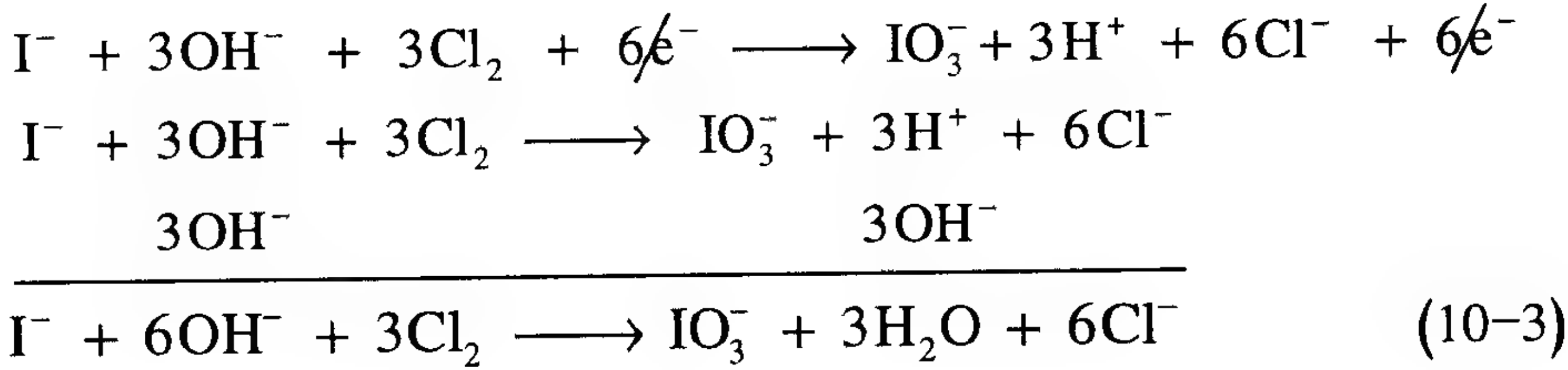
المعادلة الجزئية للأكسدة



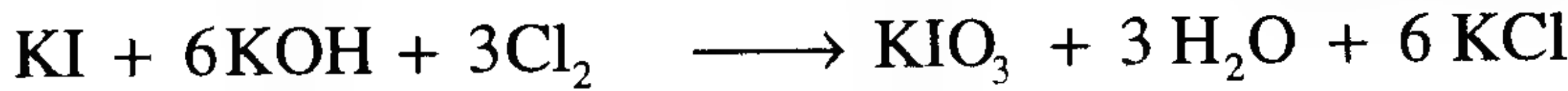
المعادلة الجزيئية للاختزال



لمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (10-1) & (10-2) نضرب الأولى $1 \times$ و نضرب الثانية $3 \times$ وبجمعهما بعد حذف المتشابهات وبإضافة 3OH^- نحصل على المعادلة (10-3)



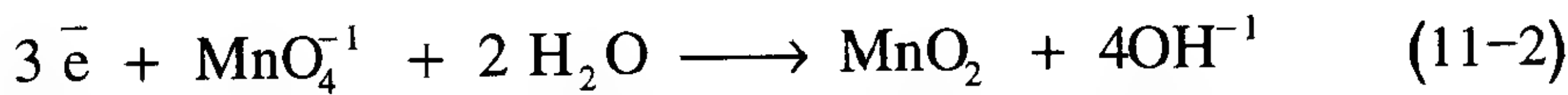
المعادلة الجزيئية النهائية



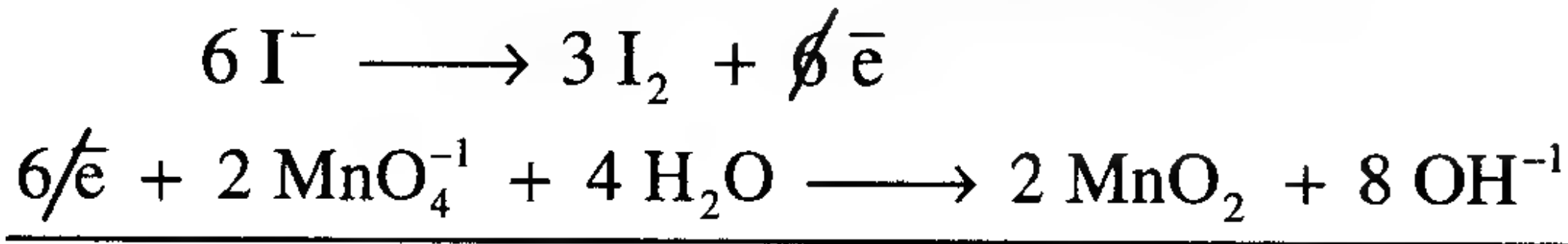
(11) عندما يتم أكسدة أيون اليوديد (I^-) إلى يود I_2 بواسطة أيون البرمنجنات $(\text{MnO}_4)^-$ وتختزل البرمنجنات إلى ثاني أكسيد المنجنيز MnO_2 في وسط قاعدي



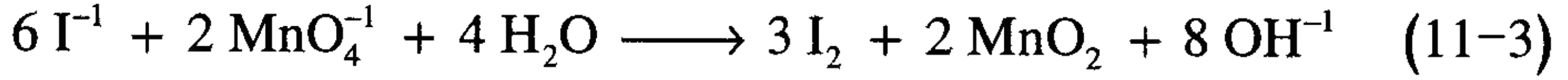
المعادلة الجزيئية للاختزال



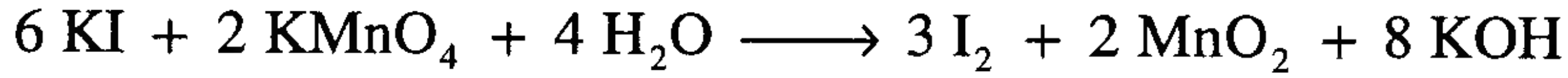
بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (11-1) & (11-2) نضرب المعادلة الأولى $3 \times$ والثانية $2 \times$ نحصل على المعادلة (11-3) بعد حذف المتشابهات



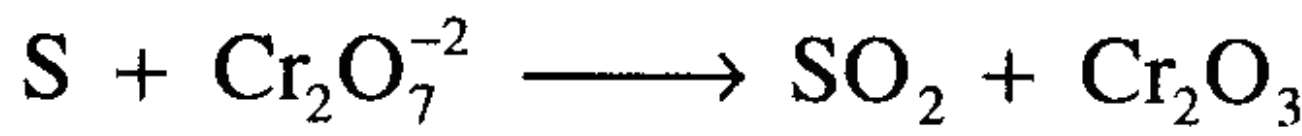
المعادلة الأيونية



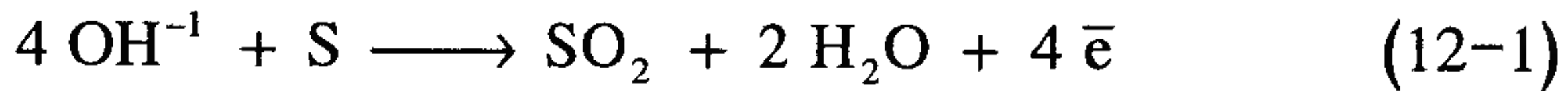
المعادلة الجزيئية النهائية



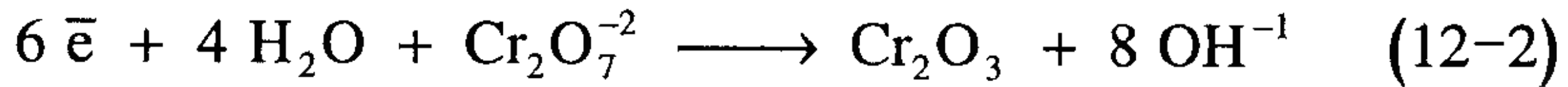
(12) عندما يتم أكسدة الكبريت (S) إلى ثاني أكسيد الكبريت (SO₂) بواسطة كرومات البوتاسيوم K₂Cr₂O₇ وتختزل ثاني كرومات البوتاسيوم إلى أكسيد الكروم (Cr₂O₃) في وسط قاعدي



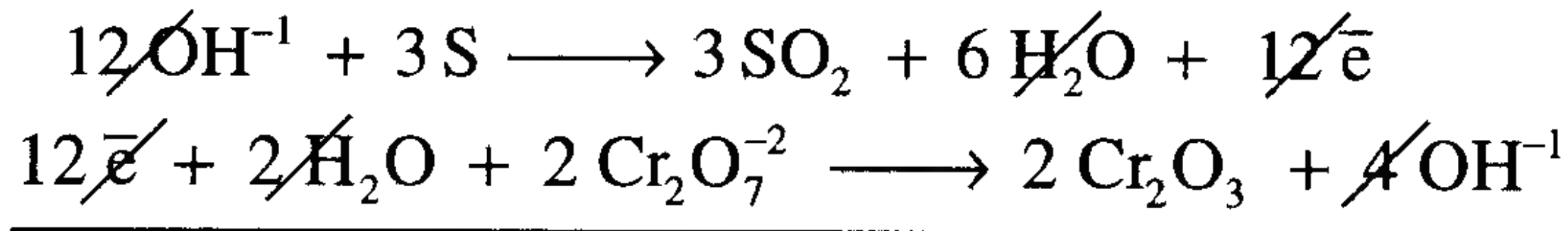
المعادلة الجزيئية الأكسدة



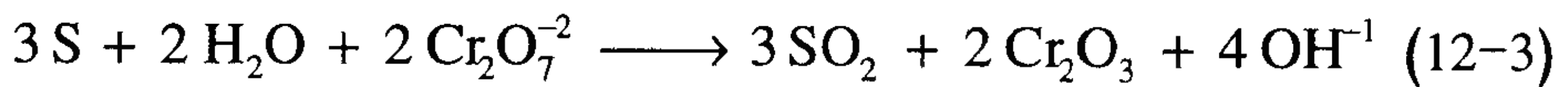
المعادلة الجزيئية الاختزال



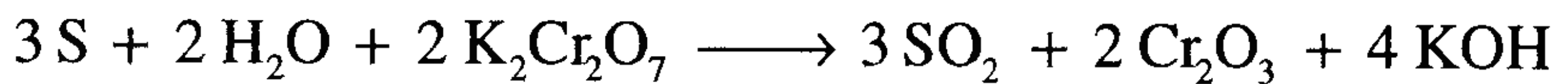
بمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (12-1) و (12-2) نضرب المعادلة الأولى 3× والثانية 2× نحصل على المعادلة (12-3) بعد حذف المتشابهات



المعادلة الأيونية



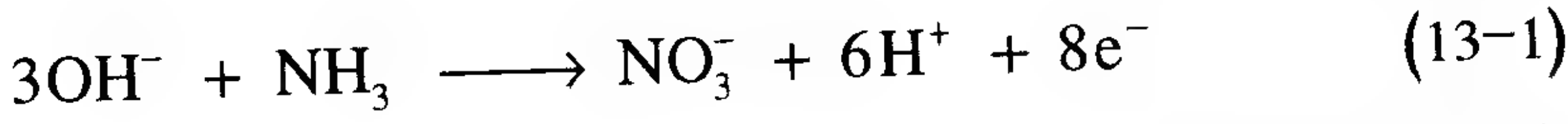
المعادلة الجزيئية النهائية



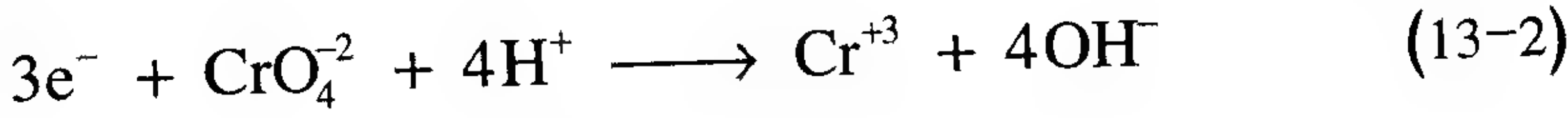
(13) أكسدة الأمونيا NH_3 إلى أيون النترات $(\text{NO}_3)^-$ بواسطة أيون الكرومات $(\text{CrO}_4)^{-2}$ واختزاله إلى أيون الكروميك $(\text{Cr})^{+3}$ في وسط قاعدي



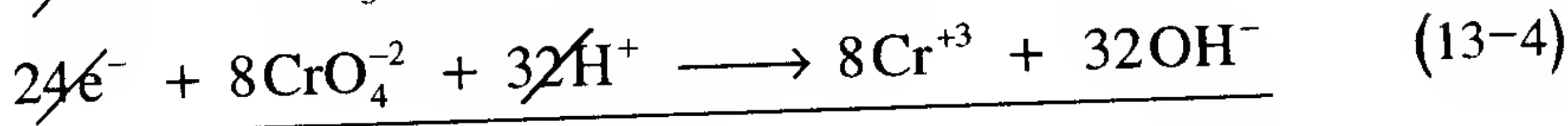
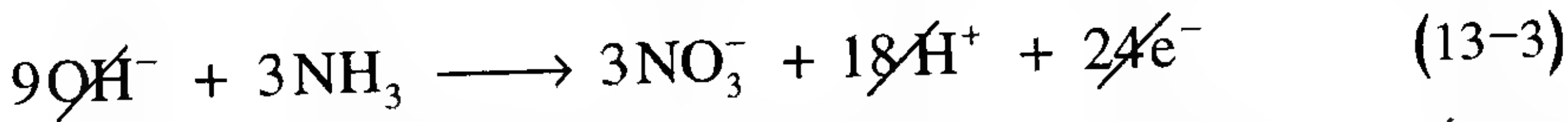
المعادلة الجزئية للأكسدة



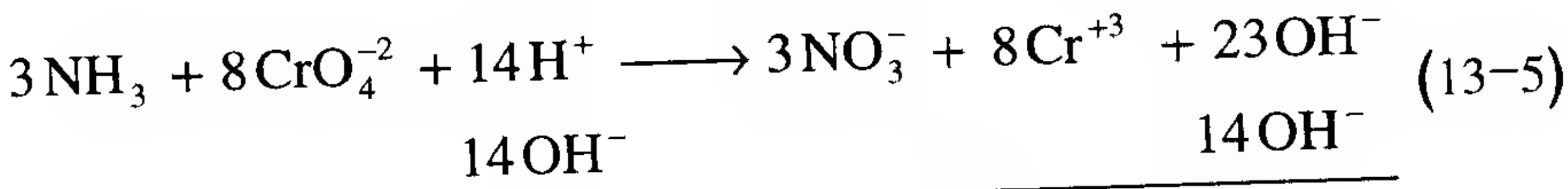
المعادلة الجزئية للاختزال



لمساواة عدد الإلكترونات في المعادلتين (13-1) & (13-2) نضرب الأولى $3 \times$ والثانية $8 \times$ نحصل على المعادلة (13-3) & (13-4)

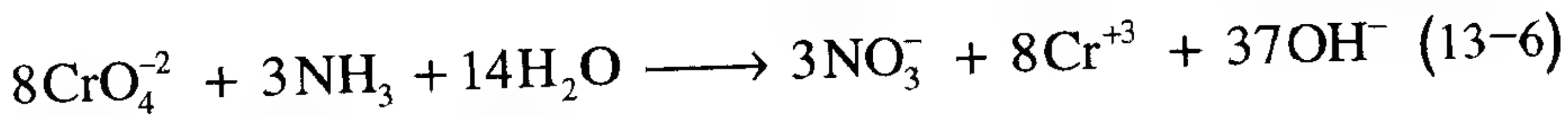


وبجمعهما وحذف الإلكترونات نحصل على المعادلة (13-5)



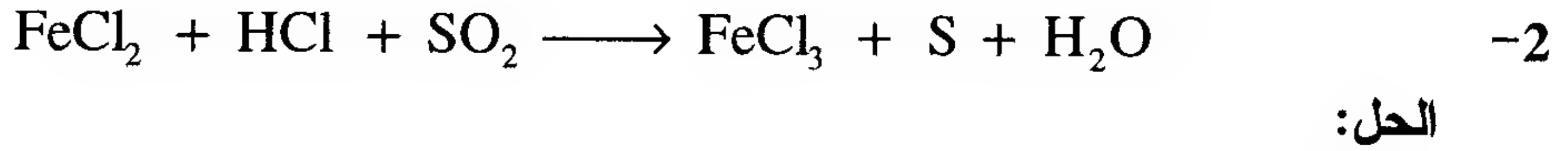
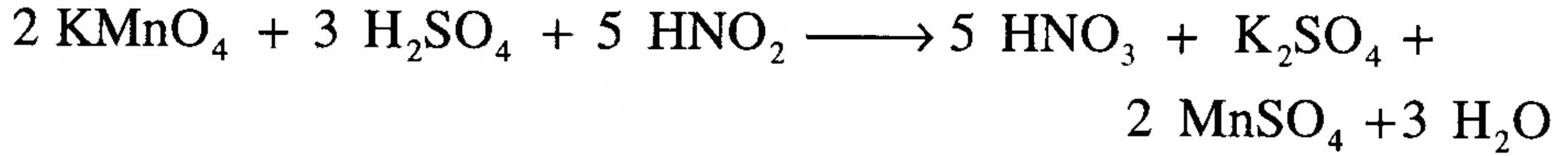
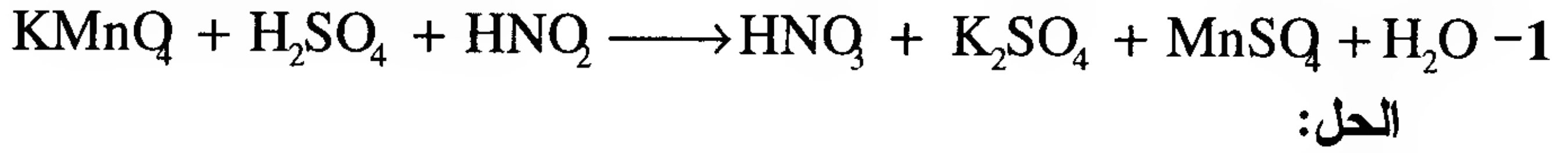
بإضافة (14OH^-) لطرفي المعادلة نحصل على المعادلة الأيونية (13-6)

المعادلة الأيونية

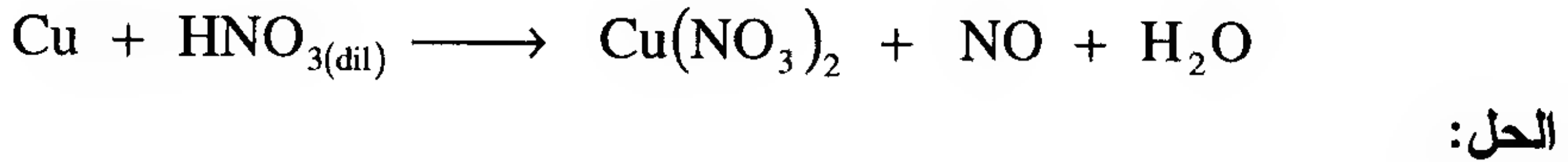


مسائل غير محلولة

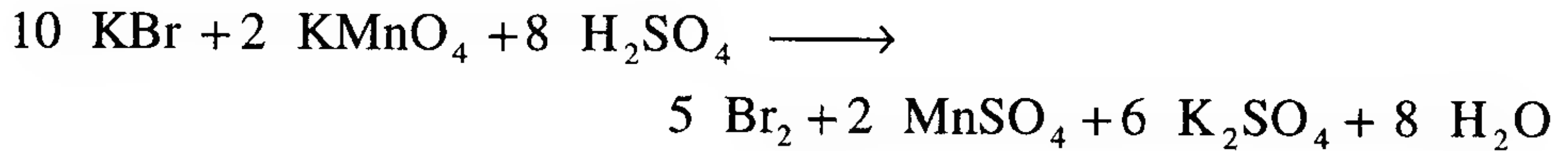
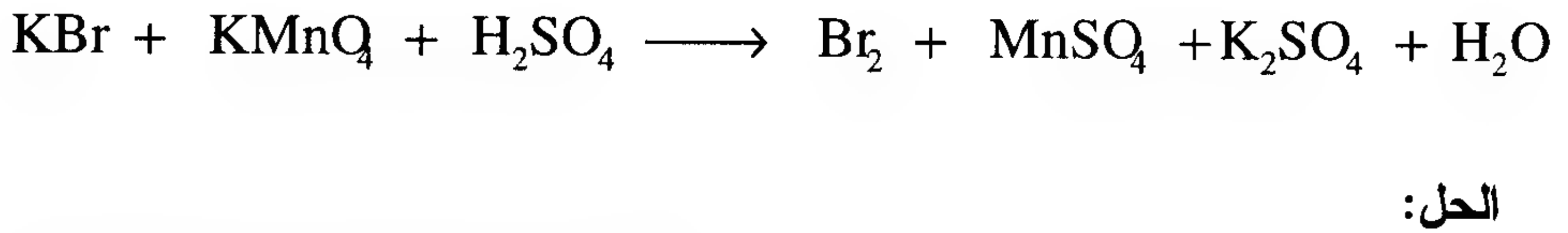
أوزن المعادلات الآتية:



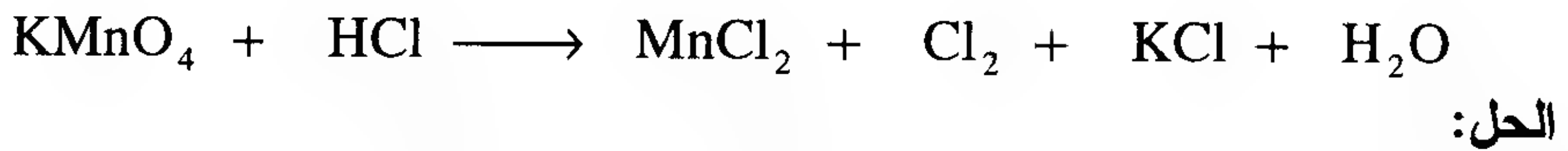
-3



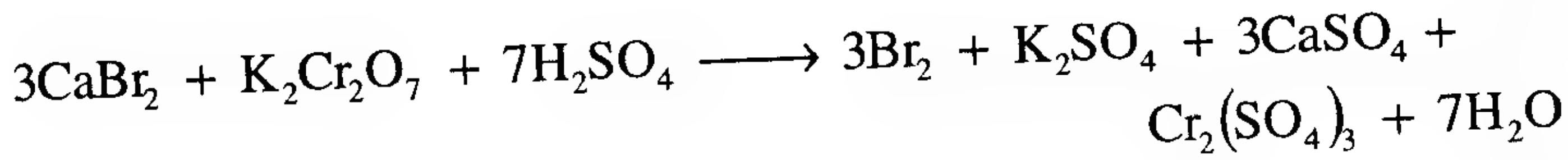
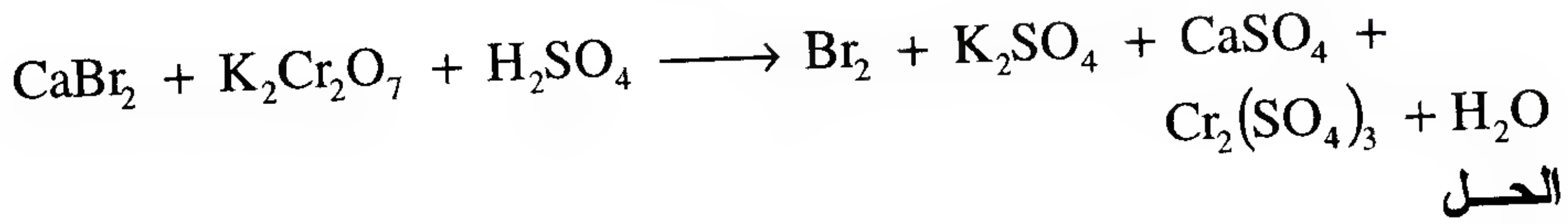
-4



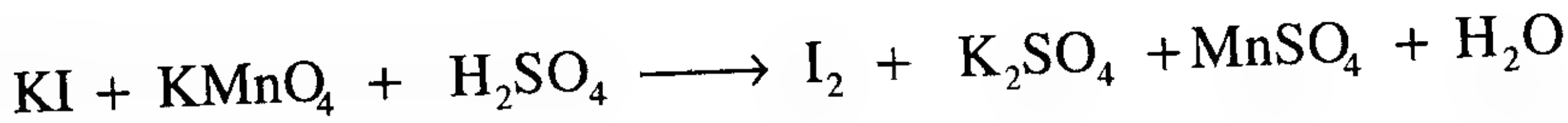
-5



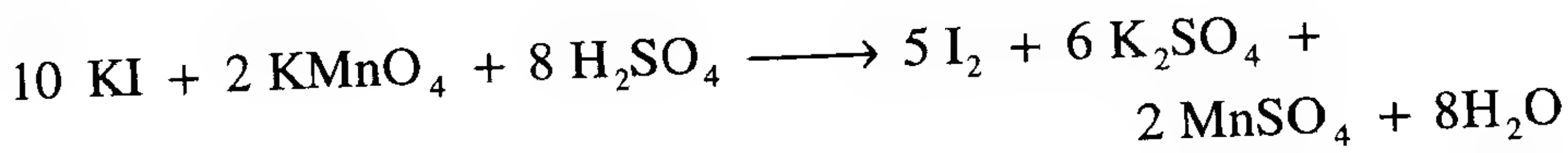
-6



-7



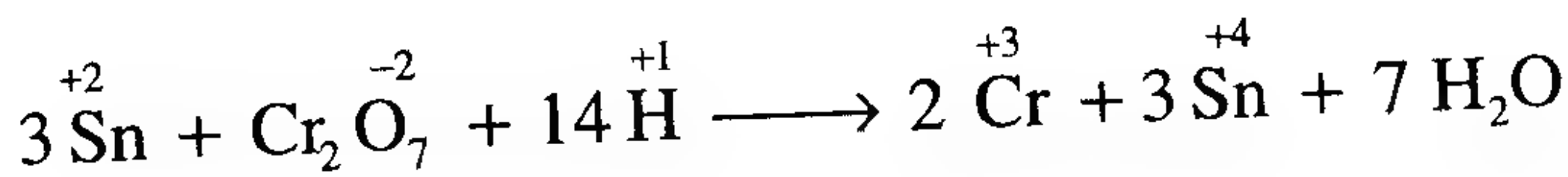
الحل:



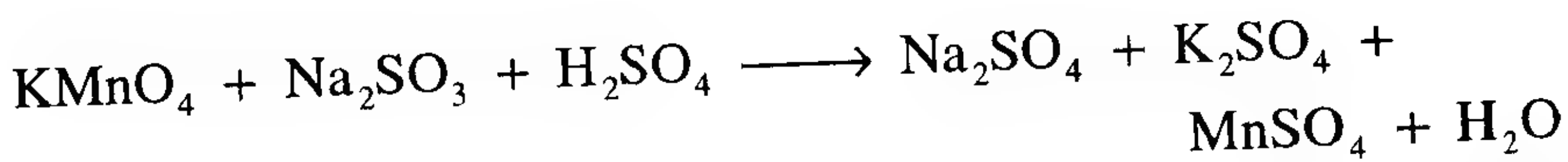
-8



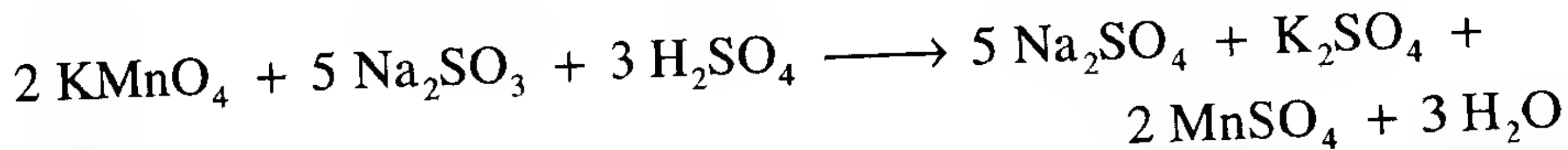
الحل:



-9



الحل:



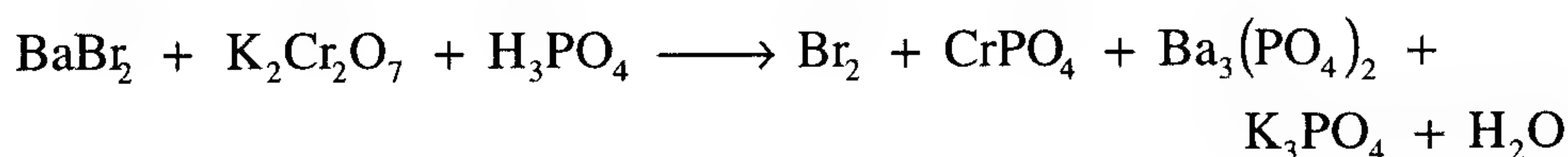
-10



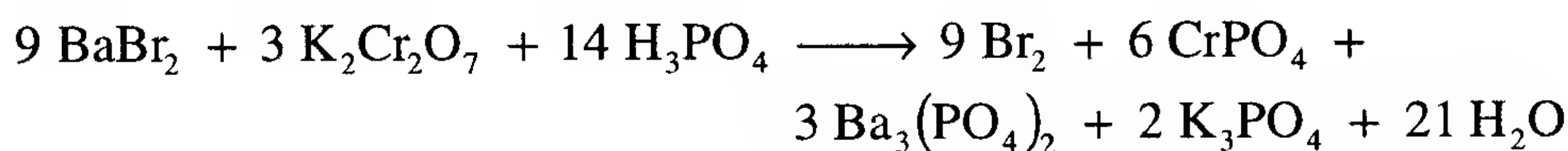
الحل:



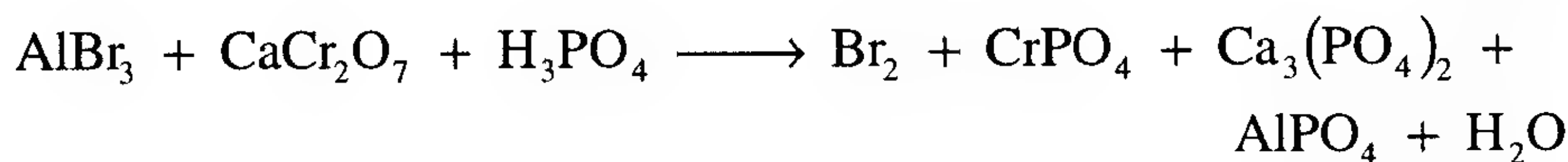
-11



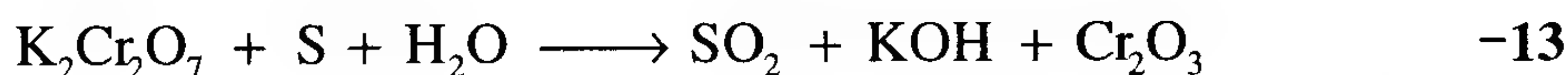
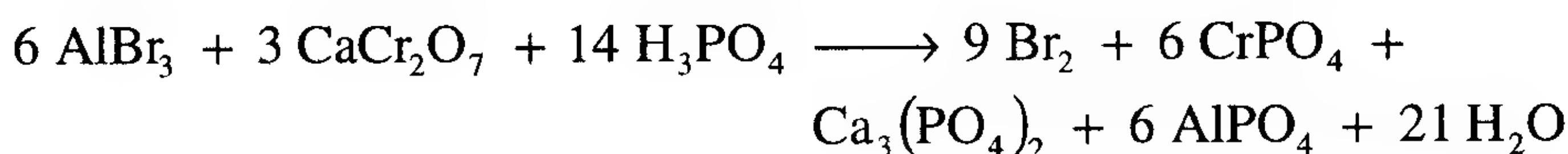
الحل:



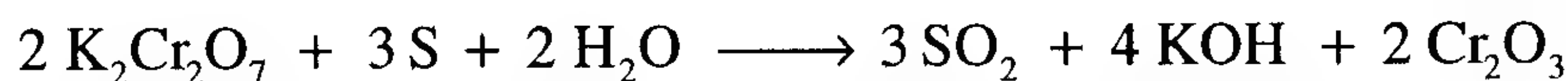
-12



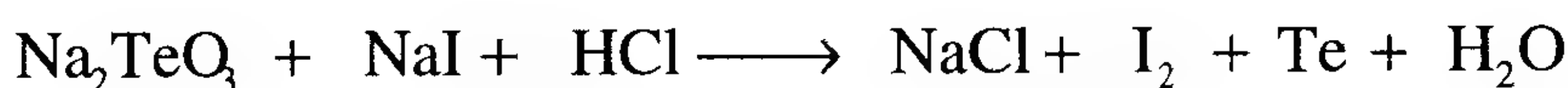
الحل:



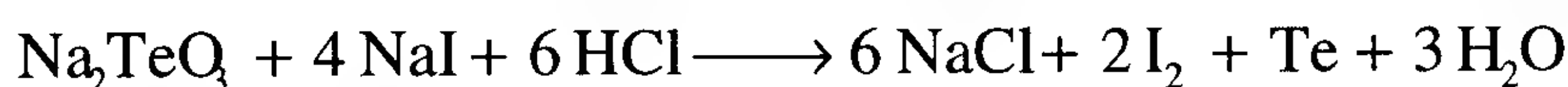
الحل:

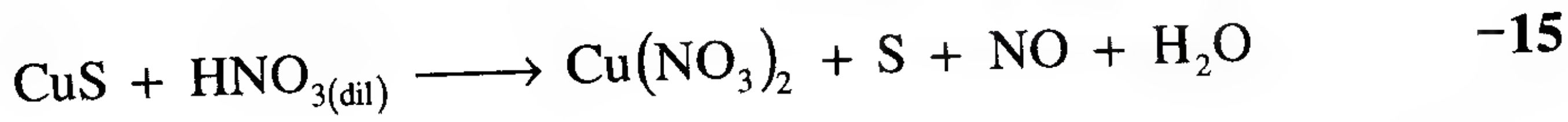


-14

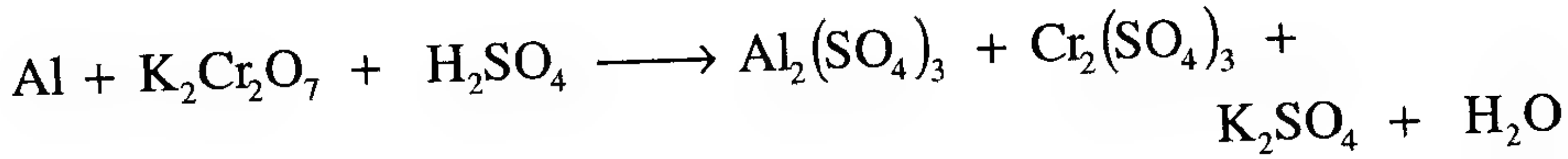
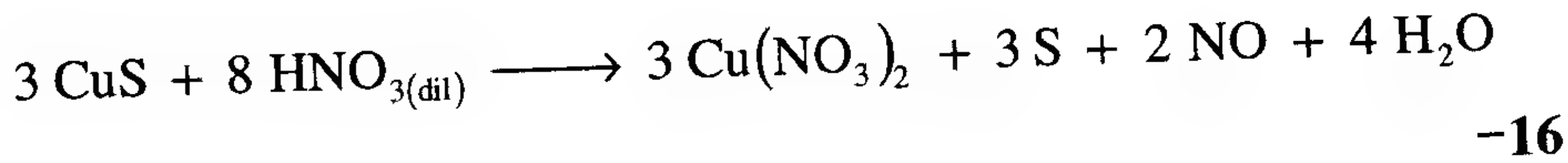


الحل:

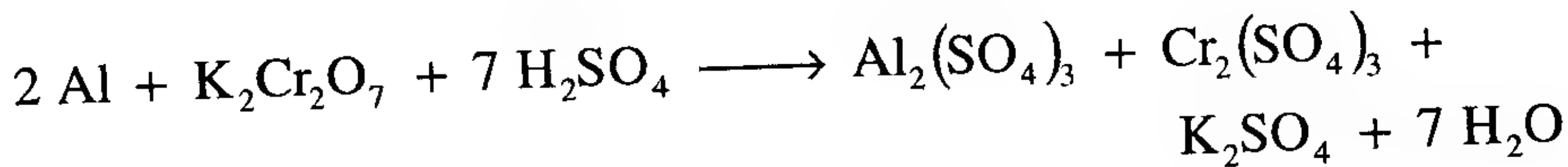




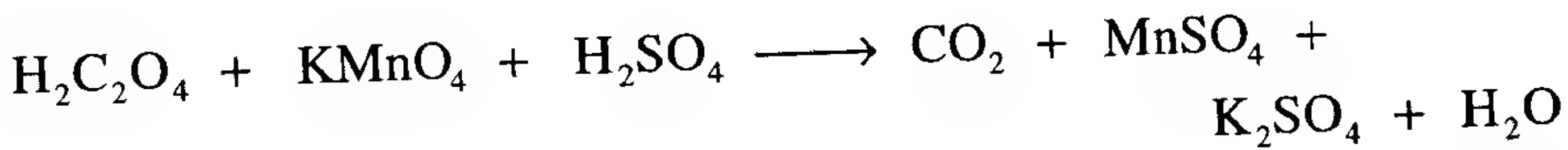
الحل:



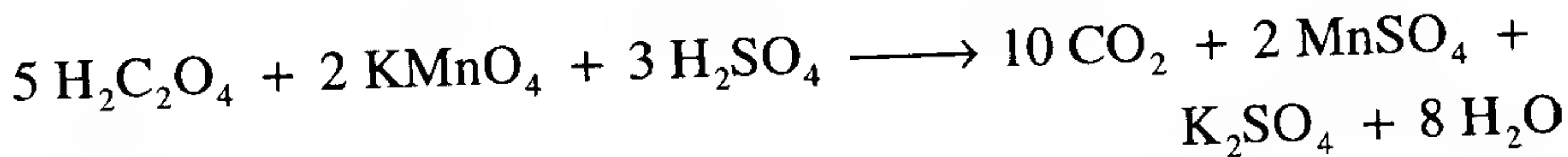
الحل:



-17



الحل:



الباب السابع

الأحماض والقواعد

(ACIDS & BASES)

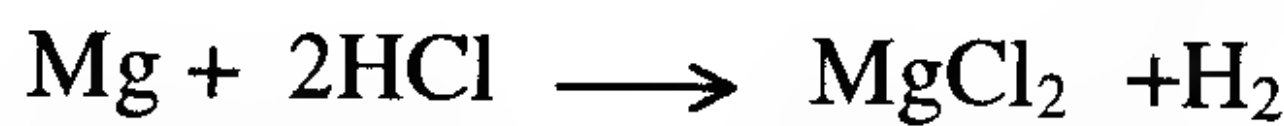
التعريف المبدئي للحمض والقاعدة

تعتبر الأحماض والقواعد من أهم أقسام المركبات الكيميائية لأن أحدهما مضاد للآخر ويتفاعلهما لينتج الملح والماء وأمكن تقسيم المواد قديماً إلى ثلاثة أقسام .

(1) حمض (Acid) (2) قاعدة (Base) (3) ملح (Salt)

وكانت الأحماض والقواعد تعرف بناء على ملاحظات عملية .

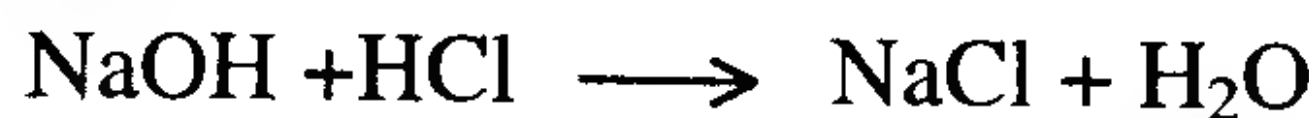
(1) فالحمض له مذاقه اللاذع (قارص) (Sour taste)، ينتج إحساساً حارقاً على الجلد ويحول ورقة عباد الشمس الزرقاء إلى حمراء (بويل 1664) ويتفاعل مع الكربونات $(CO_3)^{2-}$ مكوناً ثاني أكسيد الكربون وماء ويتعادل مع القاعدة مكوناً ملحاً وماء وفي عام (1838) بين ليبيج أن الحمض يذيب بعض الفلزات وأن الهيدروجين هو مكون رئيسي للحمض وعرف الحمض بأنه المركب الذي يمكن أن يحل الفلز محل هيدروجنه .



ومن أمثلة الأحماض في حياتنا العملية حمض الأسيتيك في الخل وحمض الستريك في الحمضيات وحمض الكبريتيك المخفف المستخدم في بطارية السيارة .

(2) والقاعدة لها مذاق مر (Bitter taste) ولمسها زلق (Slippery Feeling)

وتحول ورقة عباد الشمس الحمراء إلى زرقاء وتتعاقد مع الحمض مكوناً ملحاً وماء



وتستخدم في حياتنا العملية في معالجة حموضة المعدة (Anti acid) وفي الخبز (NaHCO_3) وفي تنظيف مصارف المنازل ومازالت تحمل أسمها العربي القديم (Alkali) حتى الآن .

(3) الملح (Salt)

هو المادة الناتجة من تعادل حمض مع قاعدة ومحلولة في الماء يعطي محلولاً متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً وفقاً لقوة الحمض والقاعدة المتكون منها الملح . فإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض قوي وكاتيون قاعدة قوية كان محلوله في الماء متعادلاً (NaCl , Na_2SO_4 , KNO_3) وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض ضعيف وكاتيون قاعدة قوية كان محلوله في الماء قاعدياً (CH_3COONa) ، NaF , Na_2CO_3 , KHCO_3 , NaCN .

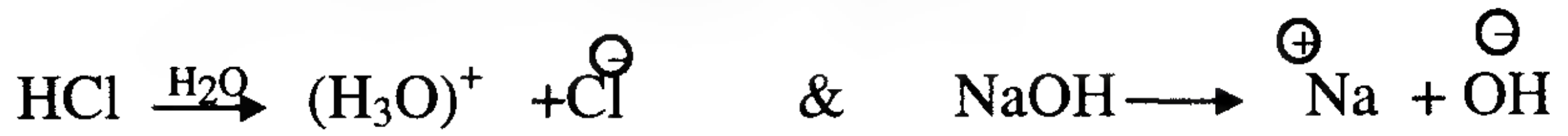
وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض قوي وكاتيون قاعدة ضعيفة كان محلوله في الماء حمضياً (NH_4Cl) , NH_4NO_3 .

وإذا كان الملح يتكون من أنيون حمض ضعيف وكاتيون قاعدة ضعيفة كان محلوله في الماء إما متعادلاً أو حمضياً أو قاعدياً معتمداً على قوة الكاتيون الحمضي أو الأنيون القاعدي فمثلاً محلول أسيتات الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) متعادلاً لأن قوة الأمونيوم (NH_4^+) كحمض تلغي بقوة أيون الأسيتات كقاعدة بينما محلول كربونات الأمونيوم $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ قاعدياً لأن أيون CO_3^{2-} كقاعدة أقوى من أيون (NH_4^+) كحمض .

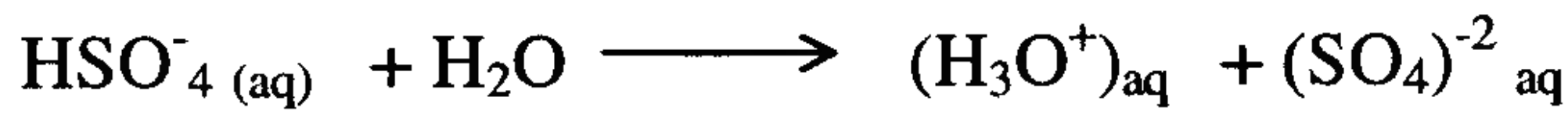
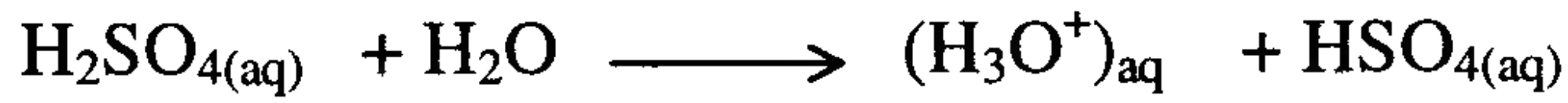
التعريفات الكيميائية للحمض والقاعدة

(1) أرهينوس (2) برونستد ولوري (3) لويس

(1) وضع أرهينوس (1884) (Arrhenius) افتراضه بتحلل المادة الالكتروليتيّة (Electrolytes) عند إذابتها في الماء تحللاً تاماً إلى أيونات موجبة وسالبة والمادة اللاالكتروليتيّة (Nonelectrolytes) تتحلل تحللاً جزئياً . وتم تعريف الحمض وفقاً لأرهينوس بأنه المادة التي تذوب في الماء وتعطي بروتوناً (H^+) والقاعدة بأنها المادة التي تذوب في الماء وتعطي أيون هيدروكسيد (OH^-) .

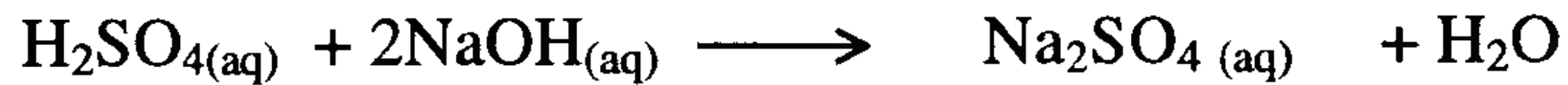
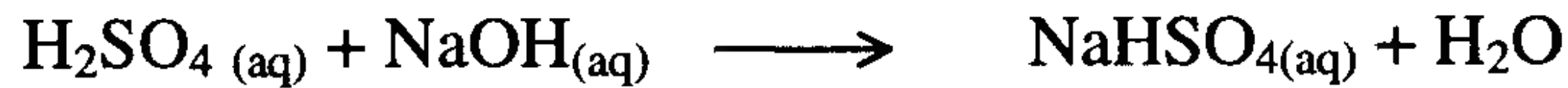


وقسمت الأحماض التي تعطي بروتوناً واحداً لكل جزئ منها إلى أحماض أحادية البروتون (monoprotic) مثل CH_3COOH & HNO_3 & HCl وعديدة البروتون (polyprotic) التي تعطي أكثر من بروتون واحد لكل جزئي منها مثل $(\text{H}_2\text{SO}_4 \& \text{H}_3\text{PO}_4)$.



حمض قاعدة حمض قاعدة

أو يتعادل بروتوناً واحداً إذا تفاعل 1.0 مول من (H_2SO_4) مع 1.0 مول من (NaOH) منتجاً (NaHSO_4) يسمى الملح الحمضي (Acid salt) لأنه يحتوي على هيدروجين حمضية أو يتعادل جزئي واحد من حمض الكبريتيك مع جزئين من (NaOH) حيث يتعادل كل من الحمض والقاعدة منتجاً الملح العادي (Na_2SO_4) .



ولذلك فنتيجة تعادل حمض عديد البروتون تعتمد على عدد جزئيات الحمض والقاعدة المستخدمة في عملية التعادل ونجد حمض الفسفوريك (H_3PO_4) يحوي 3 ذرات هيدروجين حمضية ويمكن أن ينتج ثلاثة أملاح هي Na_3PO_4 & Na_2HPO_4 & NaH_2PO_4 .

وعرف أرهينوس عملية التعادل بأنها اتحاد أيون (H^+) مع أيون (OH^-) مكونة الماء وان حرارة التعادل (Heat of neutralization) للأحماض والقواعد بأنها مقدار

ثابت يساوي 55.9 kJ لكل مول ينتج من الماء وهذه القيمة الحرارية ثابتة ولا علاقة لها بنوعية الحمض والقاعدة



ونتيجة لذلك يكون الحمض قوياً كلما كان تركيز (H^+) في محلوله كبيراً .

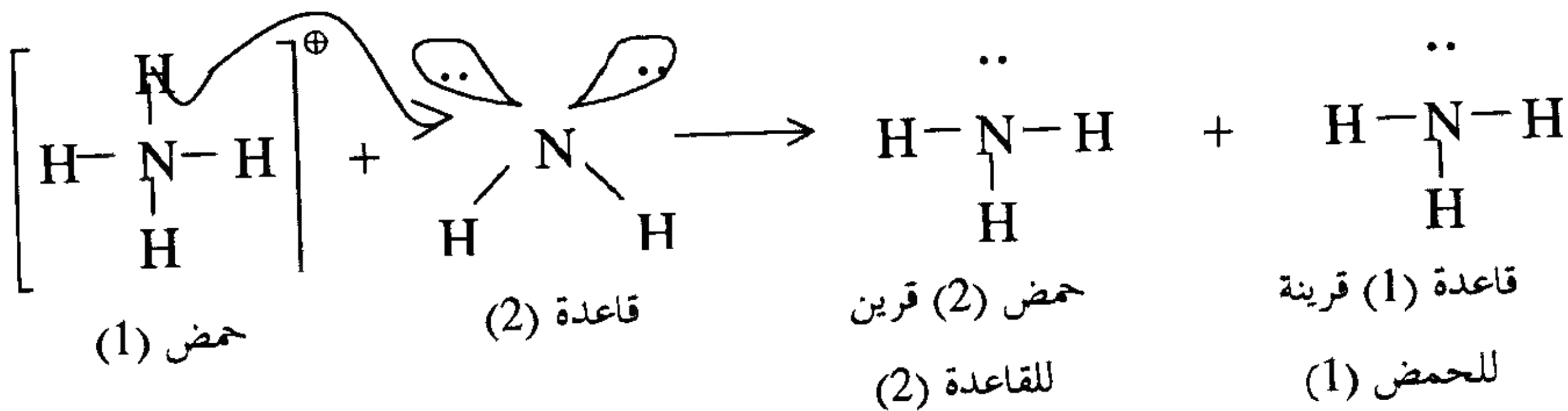
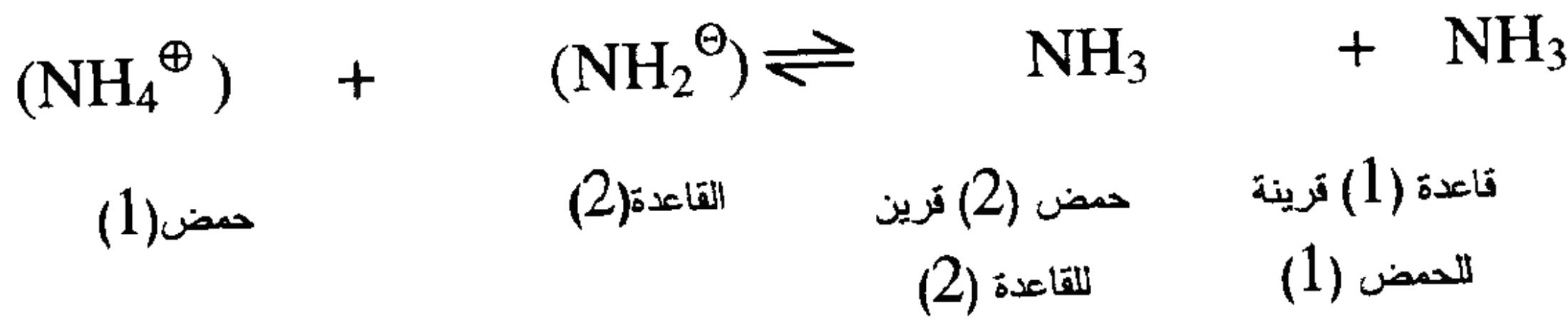
قصور نظرية أرهينوس (Limitaton of Arrhenius Theory)

- i - لم يحدد قوة الحمض والقاعدة تحديداً كميّاً إلا من خلال حرارة التعادل .
- ii - اقتصره لتعريف الحمض والقاعدة على (H^+) & (OH^-) في المحاليل المائية .
- iii - اعتبره $(NaOH)$, (KOH) , $Ca(OH)_2$ ليست قواعد ما لم تذوب في الماء حتى يتسنى لها تكوين (OH^-) .

(2) نظرية برونستد ولوري (Bronsted ,Lowry) (1923)

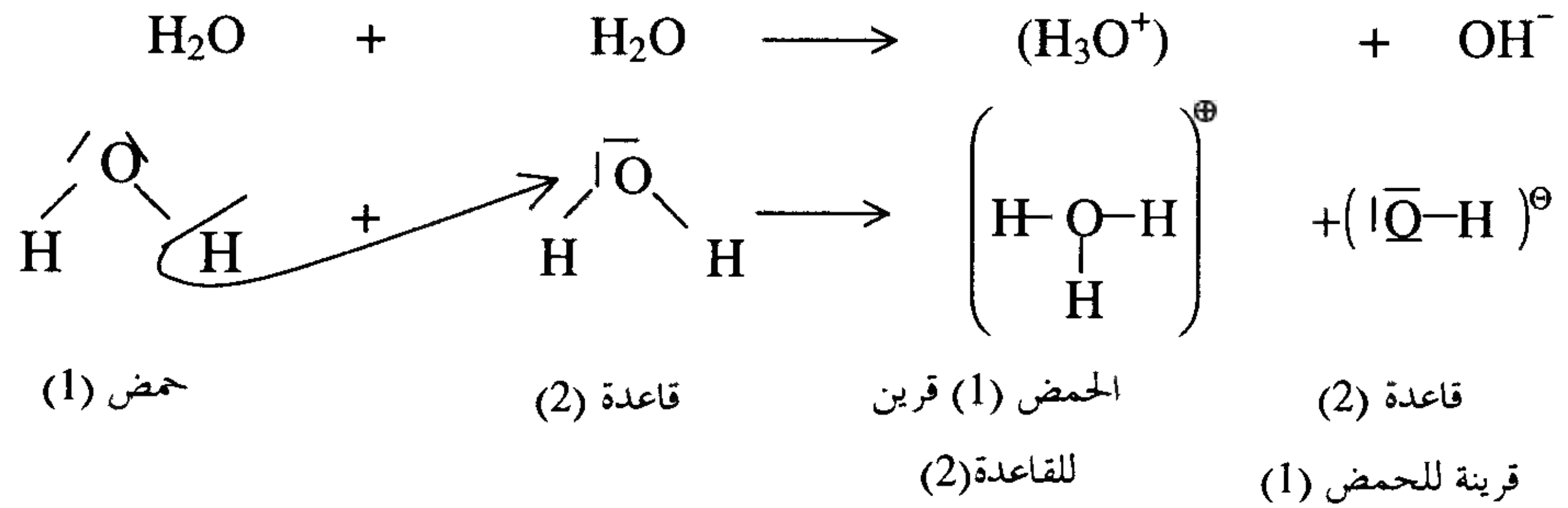
الحمض هي المادة المانحة للبروتون (H^+) (proton donor) والقاعدة هي المادة المستقبلية للبروتون (H^+) (proton acceptor) وربما يرى لأول وهلة أن التعريفين متشابهان ولكن أرهينوس يشترط وجود محلول مائي بينما برونستد ولوري لا يشترطان ذلك .

فمثلاً التفاعل الآتي لا يحوي (H^+) ولا (OH^-) ولكنه تفاعل حمض - قاعدة



في هذه المعادلة الحمض (1) يفقد بروتوناً ويصبح القاعدة القرينة (1) للحمض (1) وبالمثل الحمض (2) هو الحمض القرين للقاعدة (2)

التأين الذاتي للماء - اعتبار الماء حمضاً وقاعدة في نفس الوقت



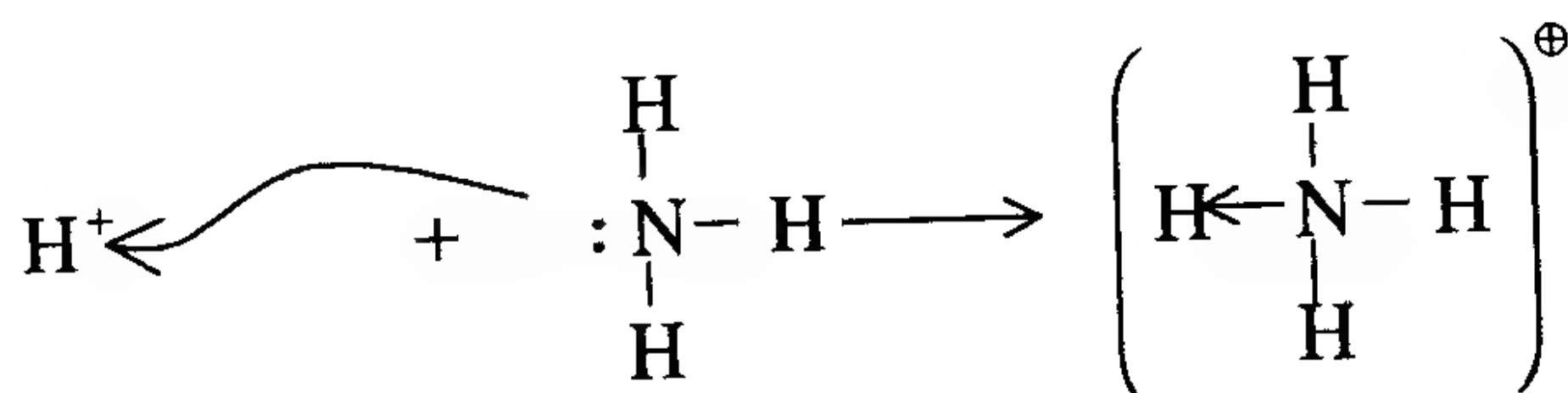
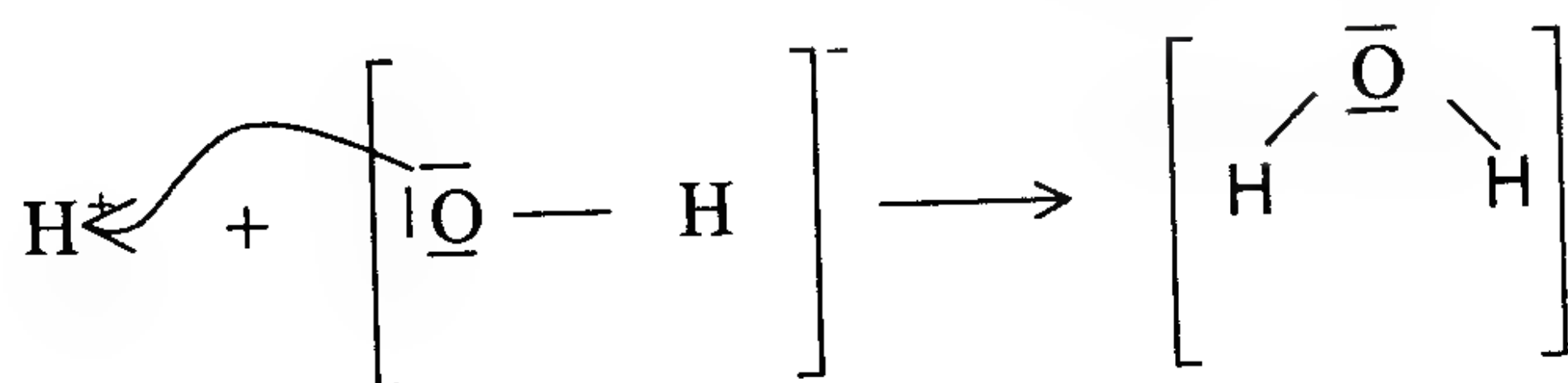
واتجاه نقل البروتون يعتمد على قوة الحمض (1) والقاعدة (2) ويتحول من حمض وقاعدة قوية إلى حمض وقاعدة ضعيفة فإذا كان الحمض قويا تكون قاعدته القرينة ضعيفة وإذا كان الحمض ضعيفا كانت قاعدته القرينة قوية .

(1928) (Lewis theory)

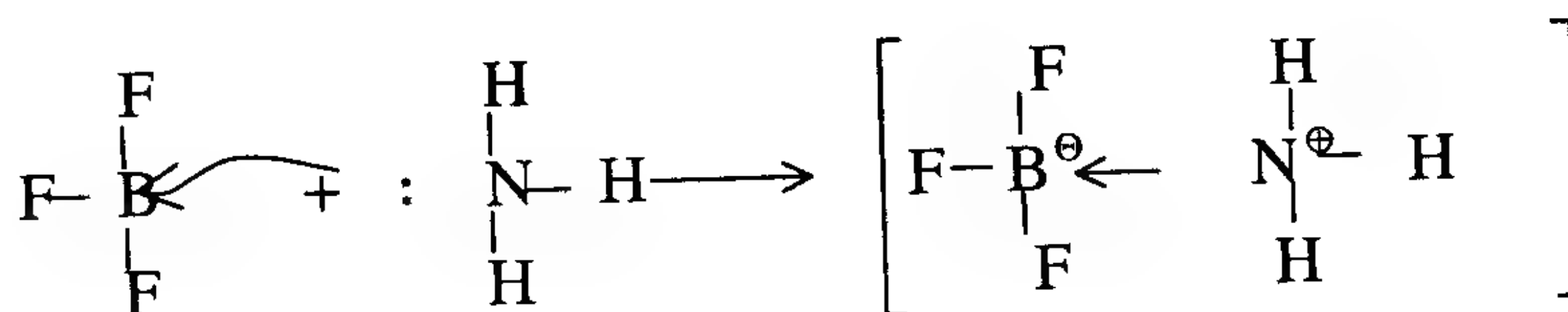
(3) نظرية لويس

الحمض هو المادة التي تستقبل زوجا من الإلكترونات (Electron pair acceptor) والقاعدة هي المادة المانحة لزوج من الإلكترونات (Electron pair donor) أي أن الحمض هو المادة التي لها مدار تفتقر فيه لإلكترونات (مدار فارغ) لتعبئة هذا المدار .

والقاعدة هي المادة التي لها زوج من الإلكترونات جاهز للمشاركة وعليه يكون تفاعل حمض - قاعدة هو التفاعل الذي يقود أو يؤدي إلى تكوين رباط تساهمي (تناسقي) بين حمض وقاعدة وبناء على هذا التعريف يمكن أن تصنف (H^+) على أنه حمض لأنه يملك مدارا فارغا ويمكنه استقبال زوج من الإلكترونات وتعتبر NH_3 ، (OH^-) كقاعدة لامتلاكها زوج من الإلكترونات تمنحه للبروتون (H^+) .



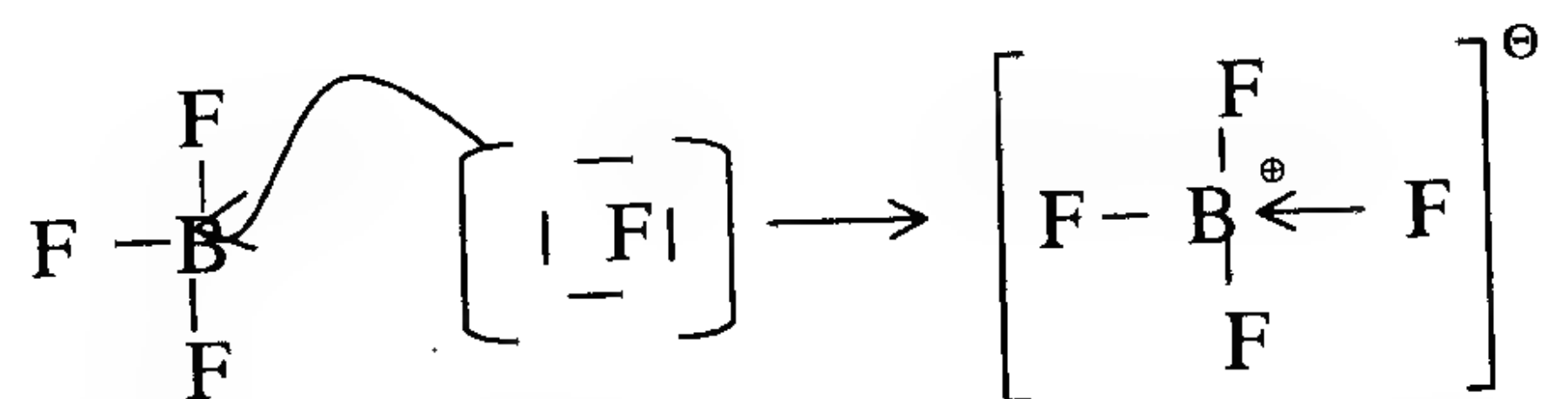
ونورد الأمثلة الآتية لتفاعل حمض وقاعدة (لويس)



(ثلاثي فلوريد البورون)
(Boron tri fluoride)
حمض لويس

أمونيا
Ammonia
قاعدة لويس

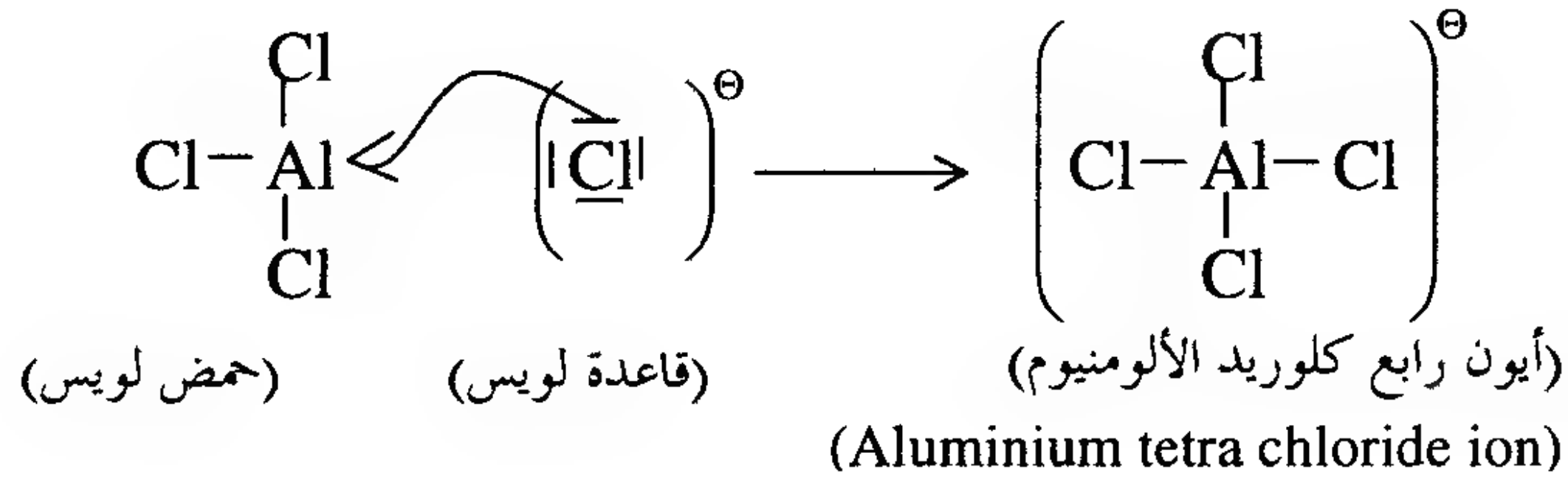
(أمونيا ثلاثي فلوريد البورون)
(Ammonia tri fluoride
Boron)



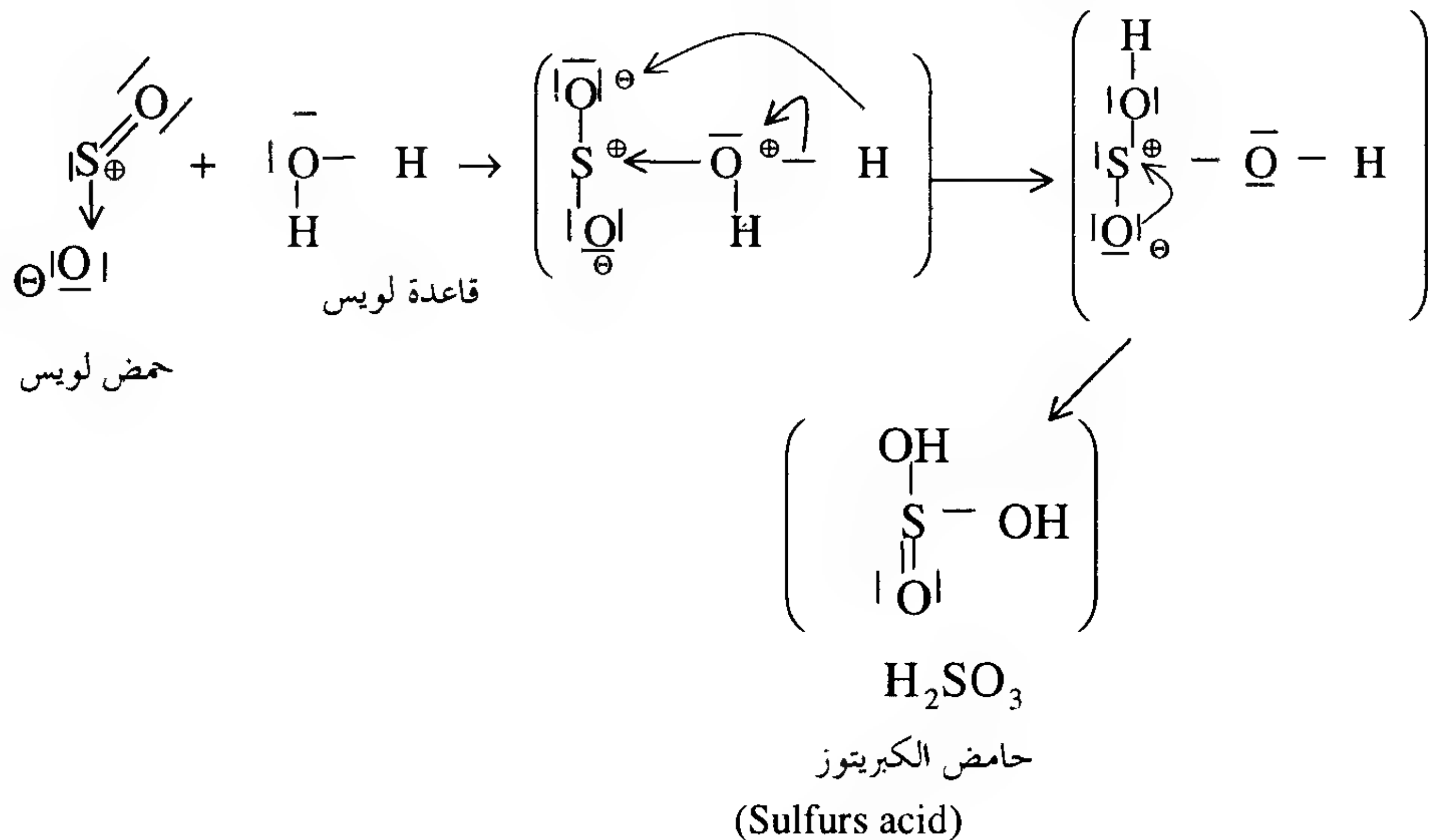
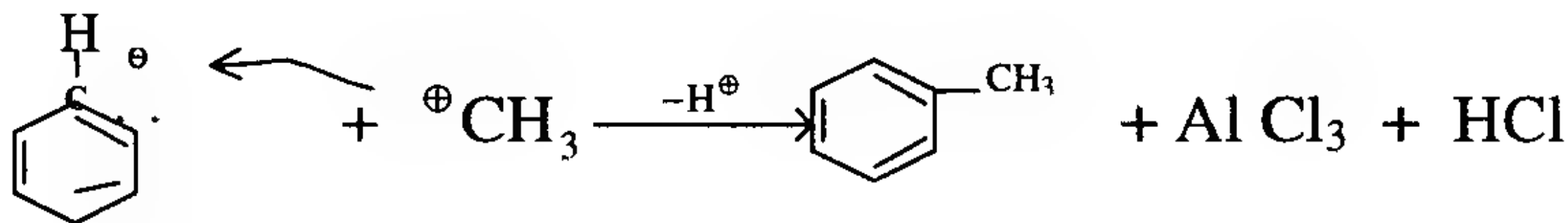
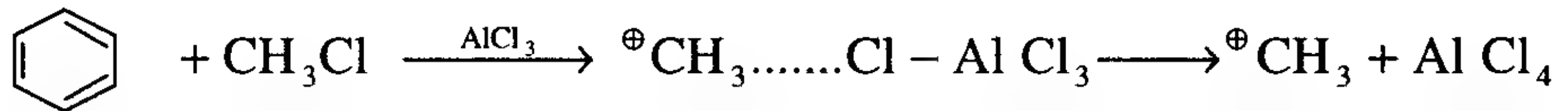
(حمض لويس)

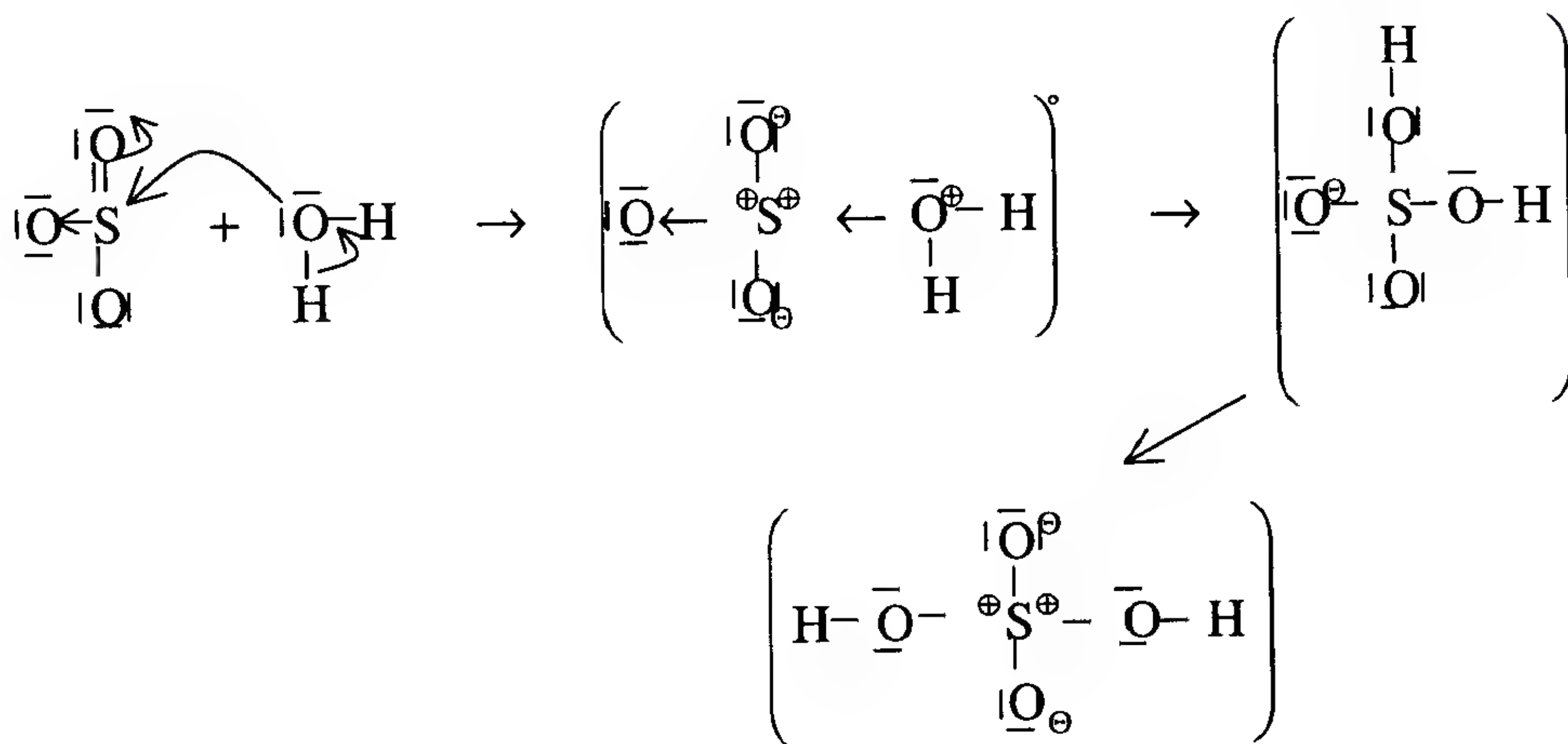
(قاعدة لويس)

(أيون رباعي فلوريد البورون)
(Boron tetra fluoride ion)



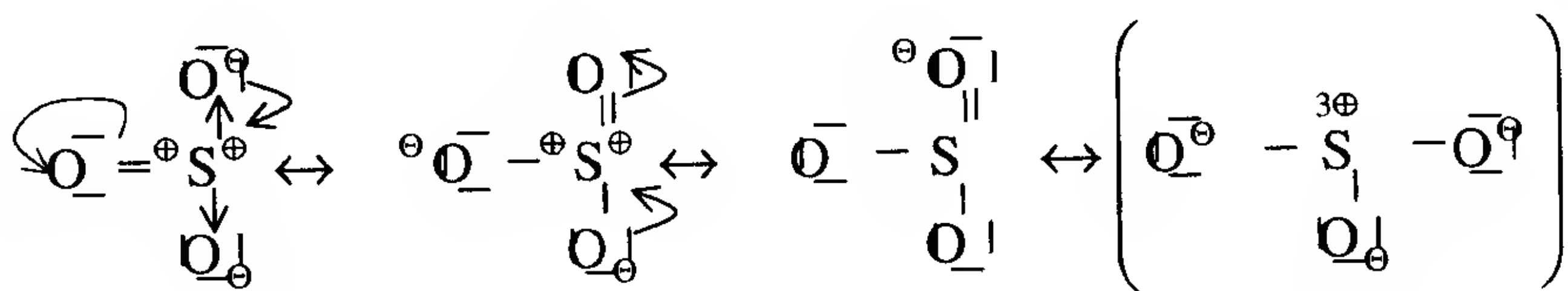
وهذا التفاعل هو الذي بني عليه ميكانيكية تفاعل الالكلة مع البنزين (Fridel craft reaction) منتجا التولوين وفقاً للأتي :



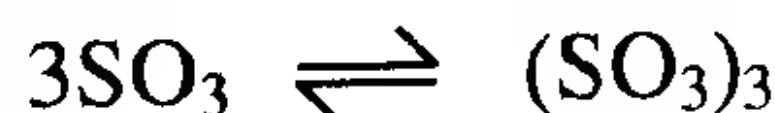
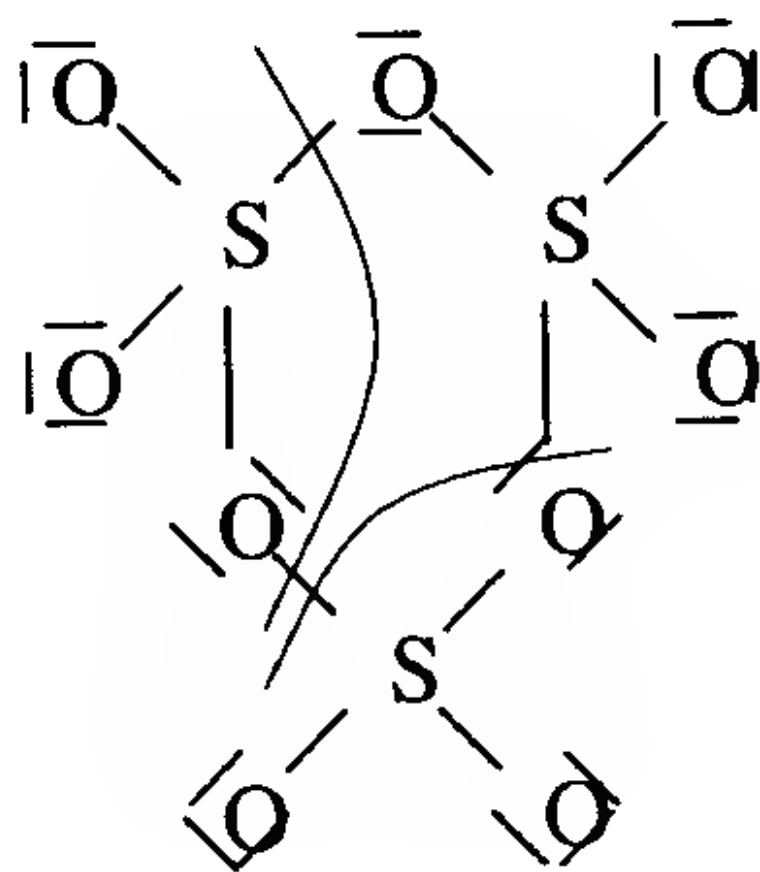


عند درجة الحرارة العالية يكون ثالث أكسيد الكبريت غازياً وفي هذه الحالة الغازية تتواجد جزئيات (SO_3) في جزئيات منفردة ويكون رنين هذه الجزئيات كالآتي :

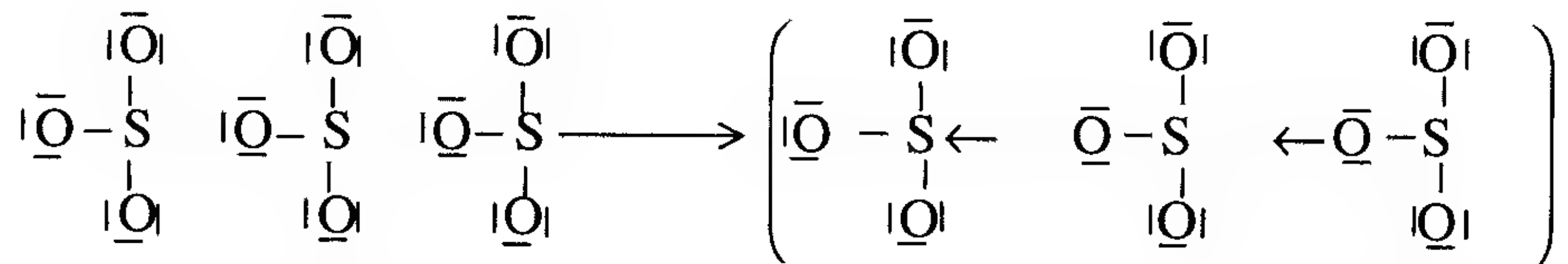
(vi)



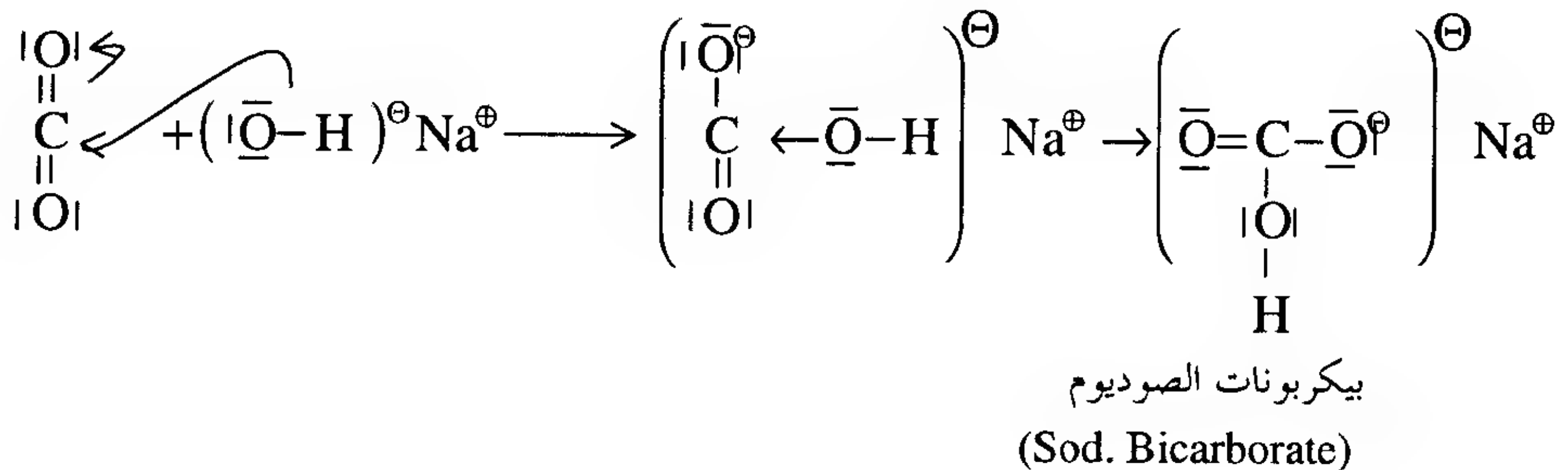
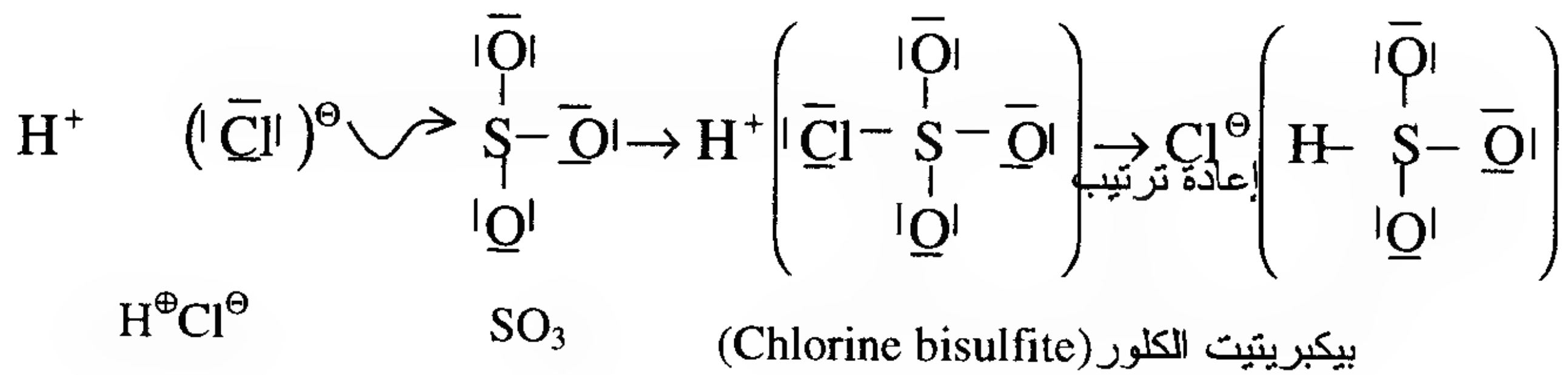
وفي درجة حرارة الغرفة يكون (SO_3) صلباً حيث يتجمع ثلاث من جزئياته في جزئ أكبر متجمع .

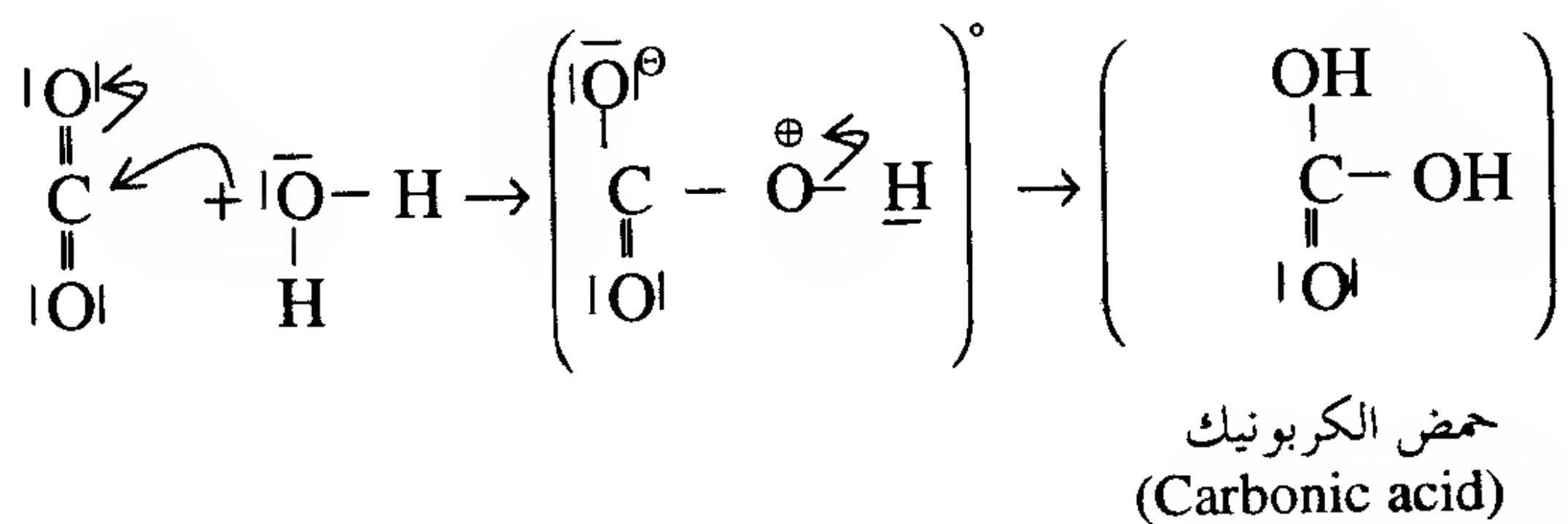


وإذا تجمعت جزيئات عديدة من ثالث أكسيد الكبريت (SO_3) تتكون سلسلة من (SO_3) الصلب ويعرف هذا التجمع بالبلورة وفي كلتا الحالتين تستقر إحدى ذرات الأكسجين لجزئ من (SO_3) كقاعدة لويس على ذرة كبريت لجزئ آخر من (SO_3) كحمض لويس كما في التصور الآتي :

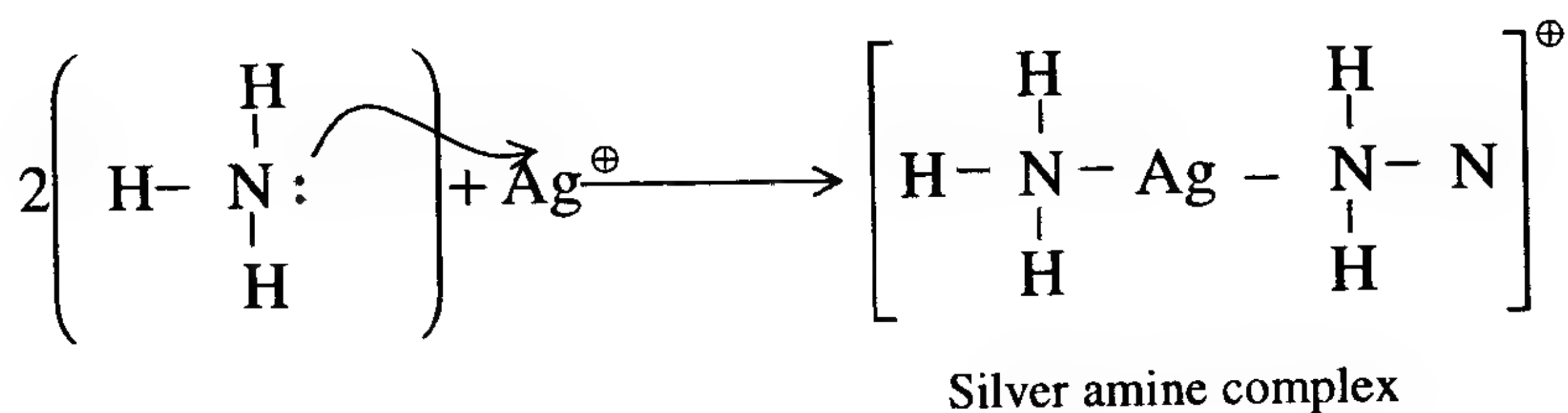


وأخيراً وفي تفاعل مثير يمكن لحمض الهيدروكلوريك (HCl) أن يعمل كقاعدة مثل

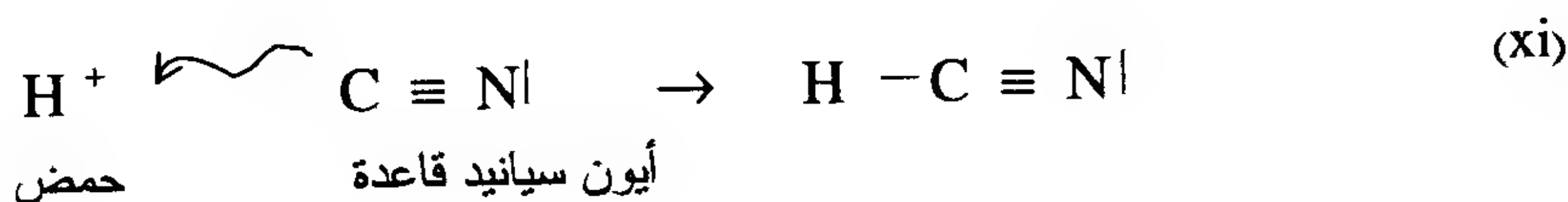
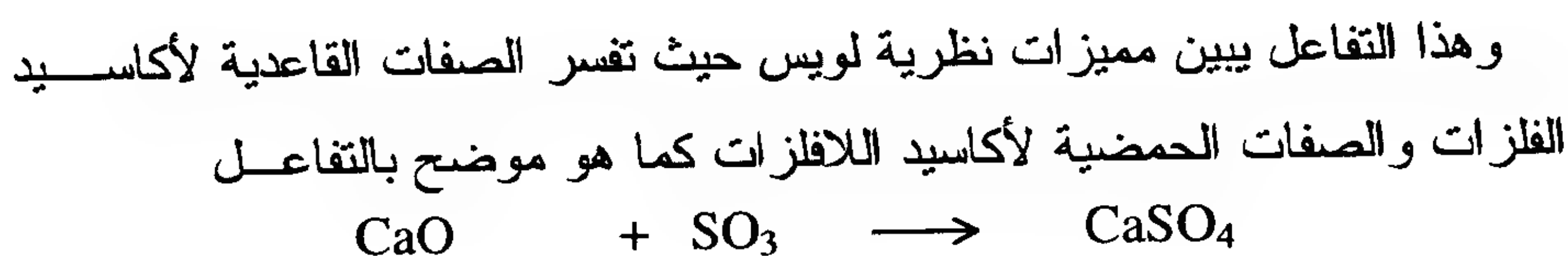
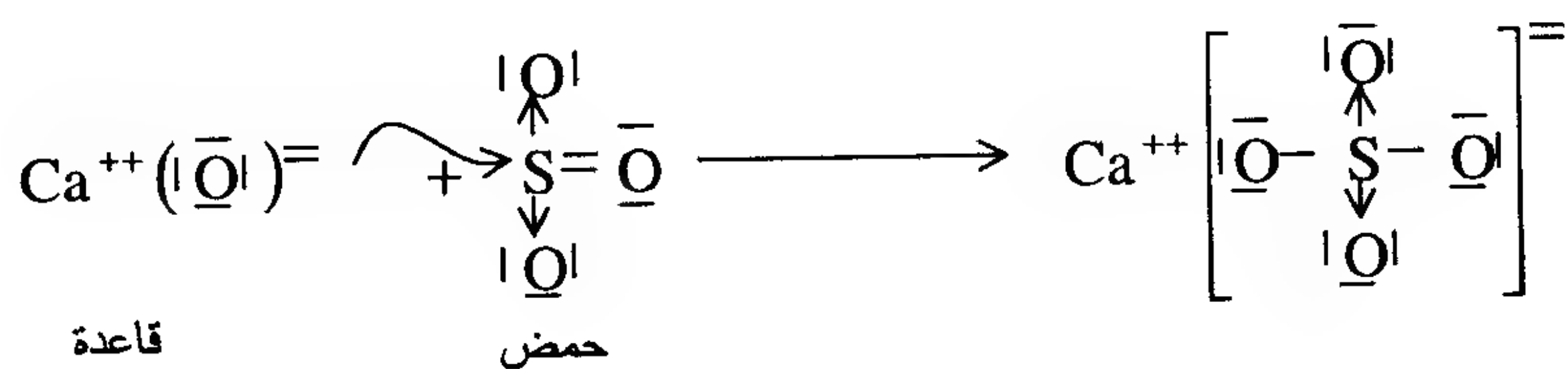




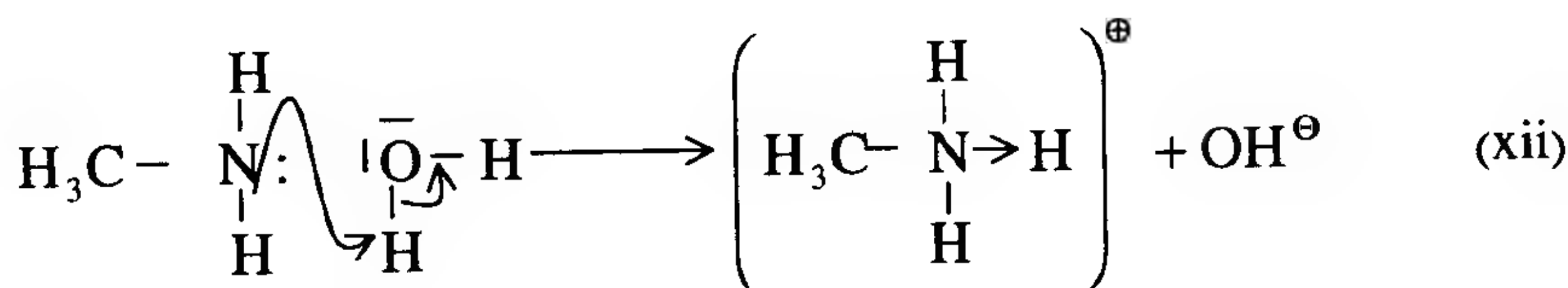
(ix)



(x)

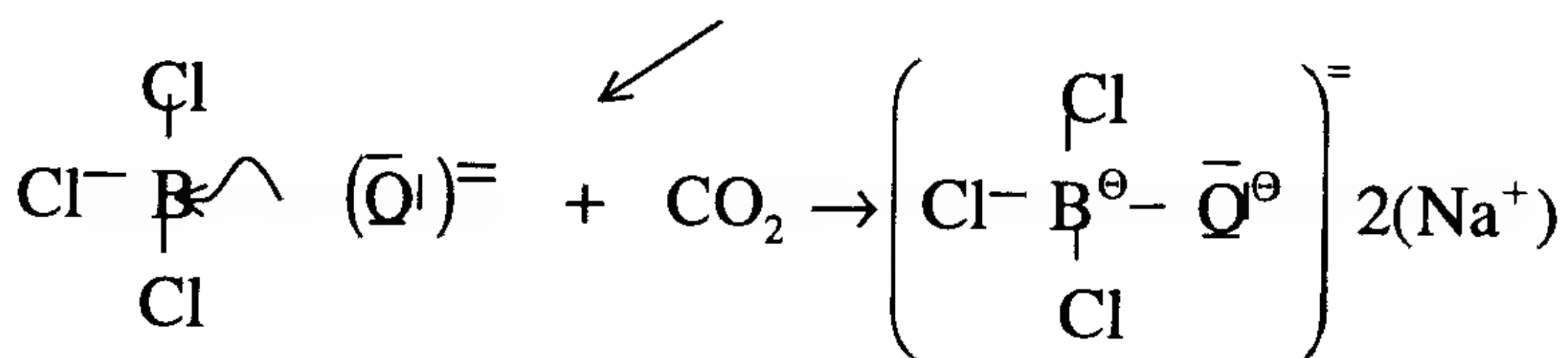
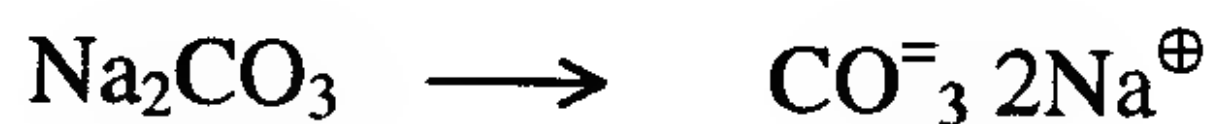
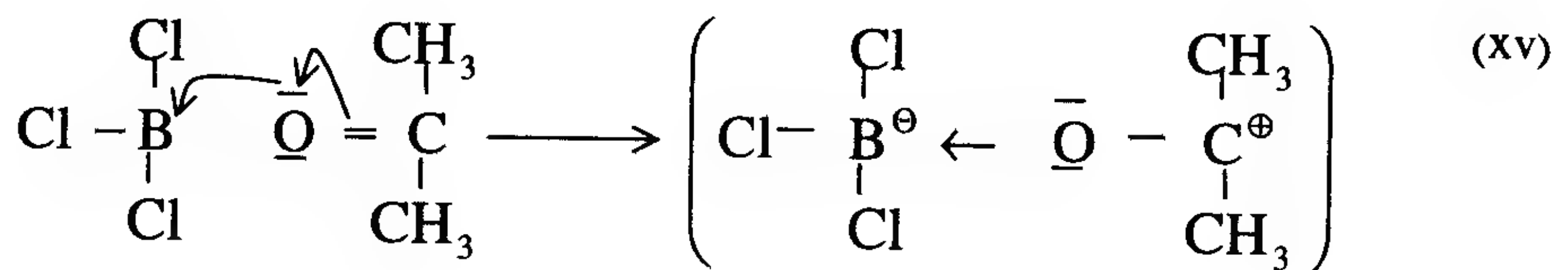
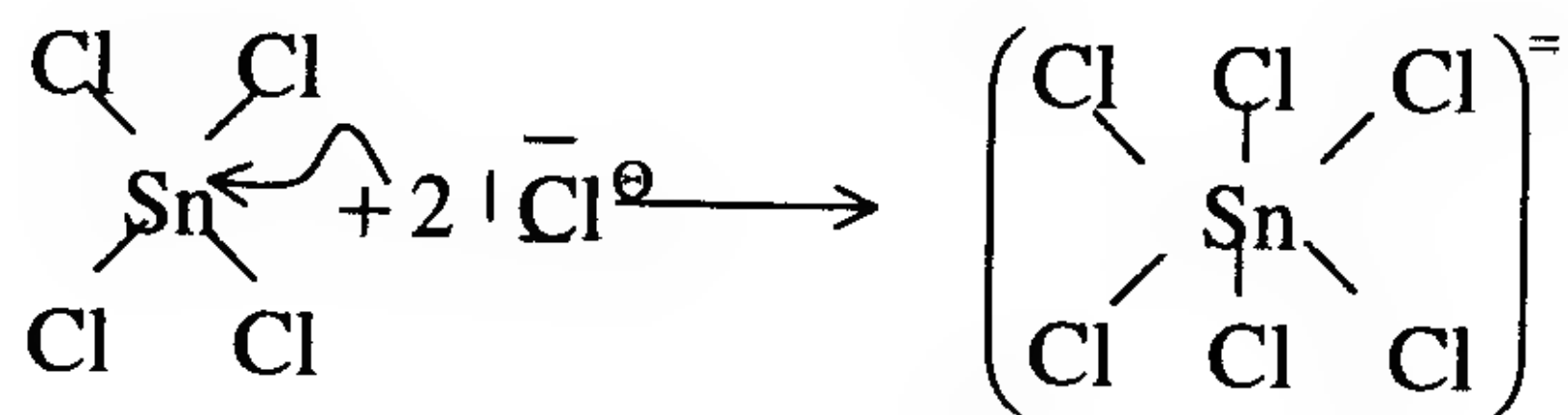
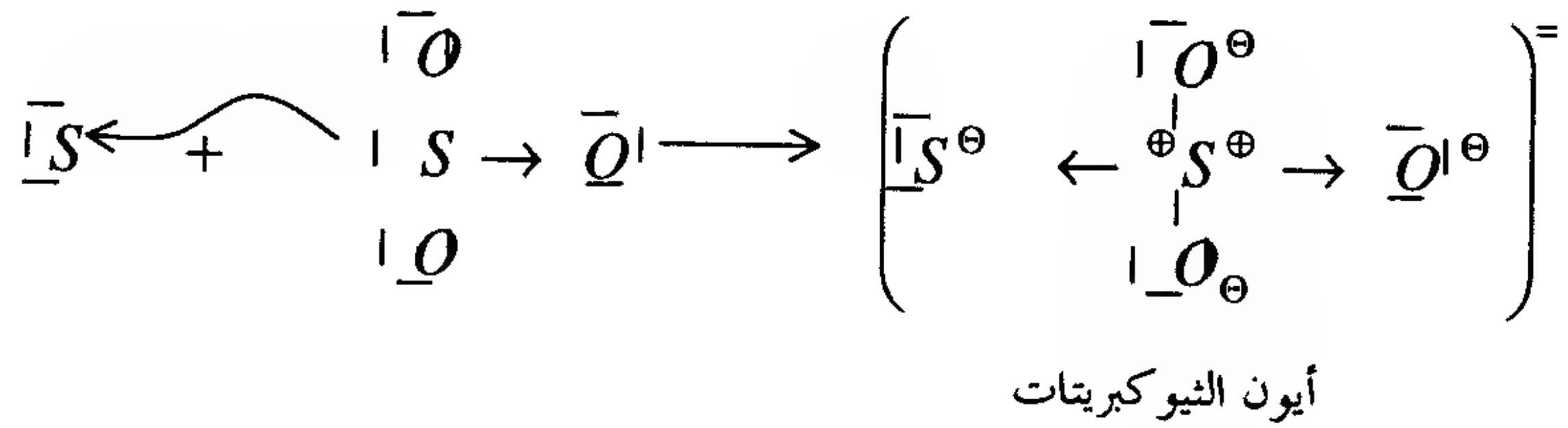


(xi)

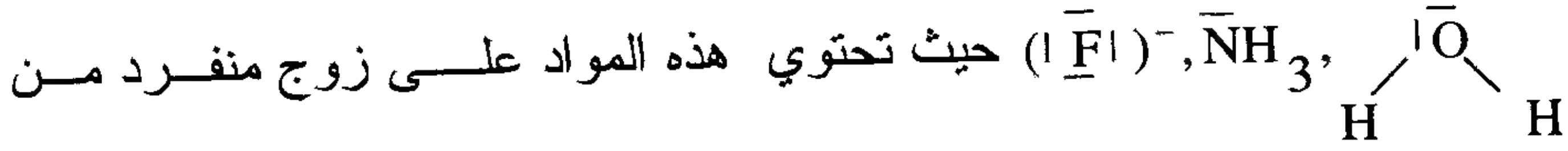


(xii)

ميثيل أمين قاعدة

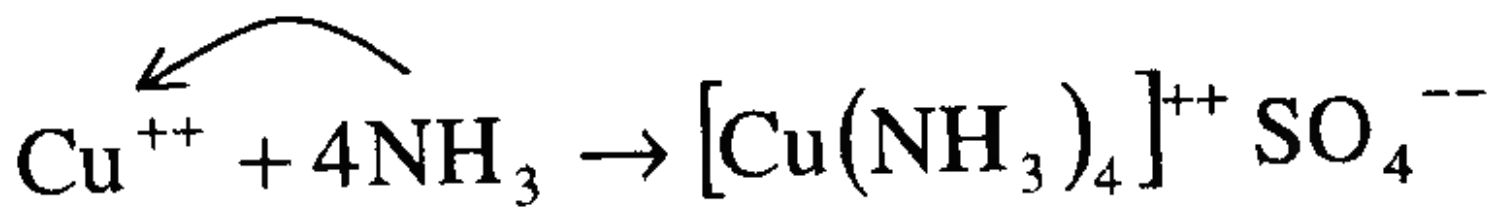
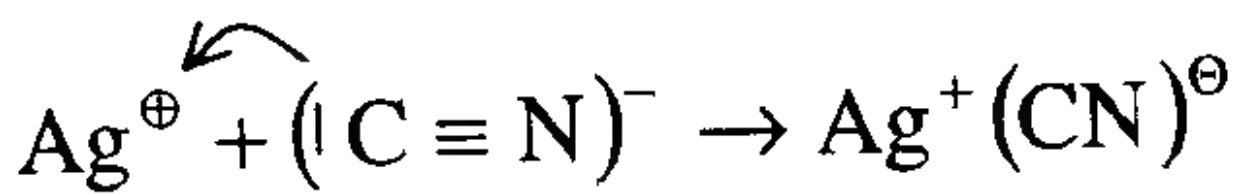
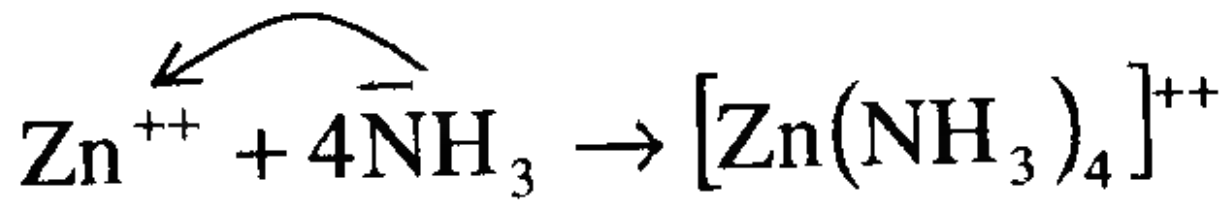
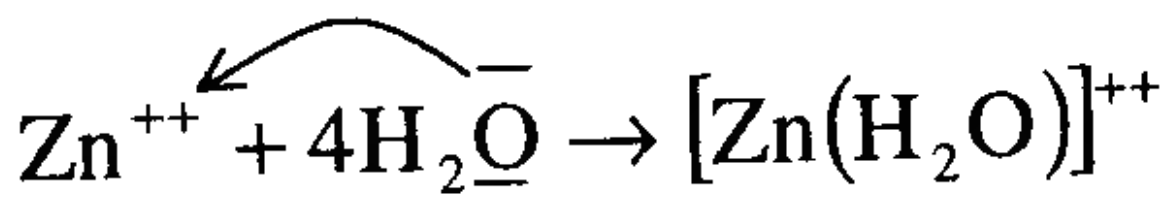


لذلك فإن تعريف لويس للقاعدة لا يختلف أساسا عن تعريف برونستد ولوري لأن أي مادة لكي تستقبل بروتونا (H^+) وهي بتعريف برونستد قاعدة لابد وان تكون تمتلك زوجا منفردا من الإلكترونات كالمثلة الآتية

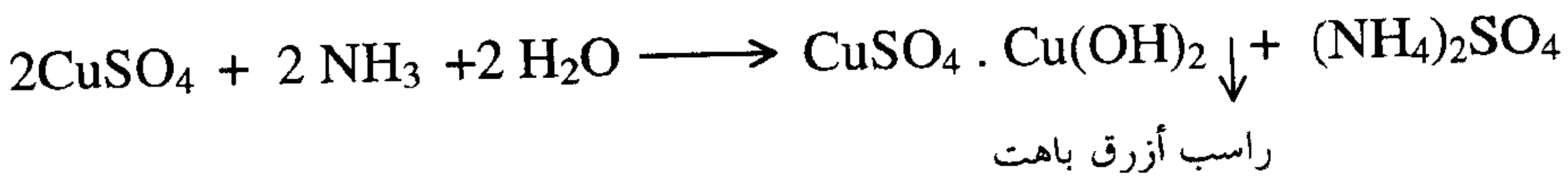


الإلكترونات جاهز لاستقبال (H^+) مثل (H_3O^+), (NH_4^+), (HF) وعليه يمكن القول بأن تعريف أو مبدأ لويس لا يغير كثيرا أو يزيد من عدد المواد التي تحتوي على زوج من الإلكترونات والتي يمكن أن تعطى لحمض ولكنه من الجهة الأخرى زاد كثيرا من عدد المواد التي يمكن اعتبارها أحماضا وهي المواد التي يمكن استقبالها لزوج من الإلكترونات .

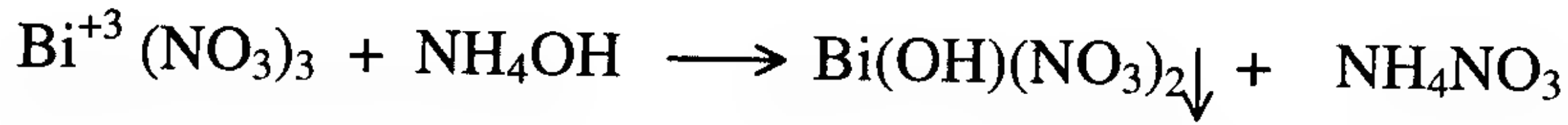
أمثلة :



حيث يستخدم هذا التفاعل الأخير للكشف على أيون النحاس أولا وأيضا للفرقة بينه وبين الكاديوم (Cd^{+2}) وأيون البزموت (Bi^{+3}) بإضافة محلول الامونيا إلى أيون النحاس يتكون راسب أزرق باهت من الملح القاعدي $Cu(OH)_2$. $CuSO_4$ وفقا للتفاعل الآتي :

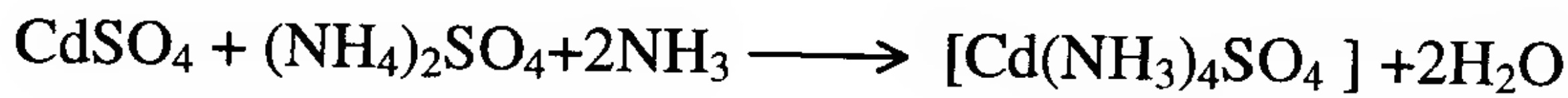
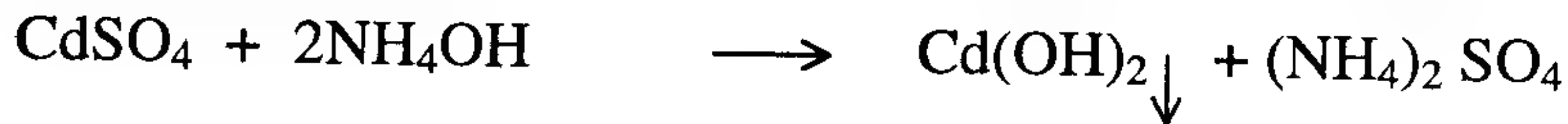


يذوب هذا الراسب في زيادة من الامونيا مكونا محلولاً أزرق اللون من متراسب
كبريتات النحاس والامونيا هو (رباعي أمين كبريتات النحاس) (تفرقة بين النحاس
والبزموت) حيث لا يذوب راسب (Bi^{+3}) مع الامونيا .



نترات البزموت القاعدية

بينما لا يذوب هيدروكسيد الكاديوم المتكون أولاً ولكنه يذوب في زيادة من
الامونيا مكونا رباعي أميني كبريتات الكاديوم عديمة اللون .

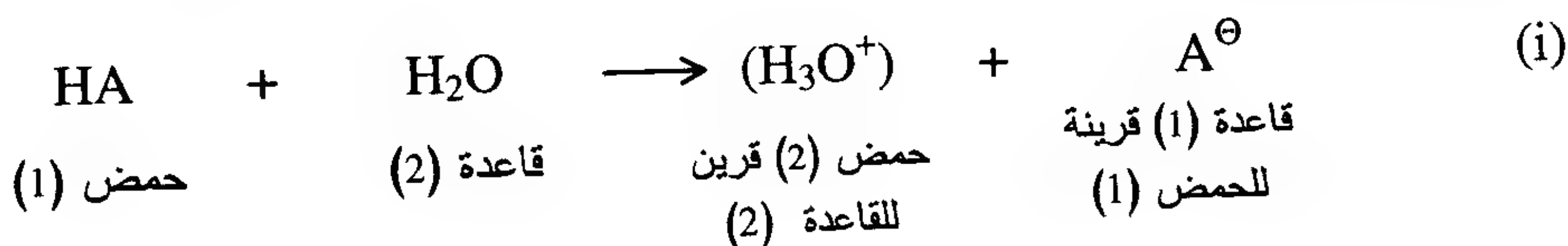


عديمة اللون

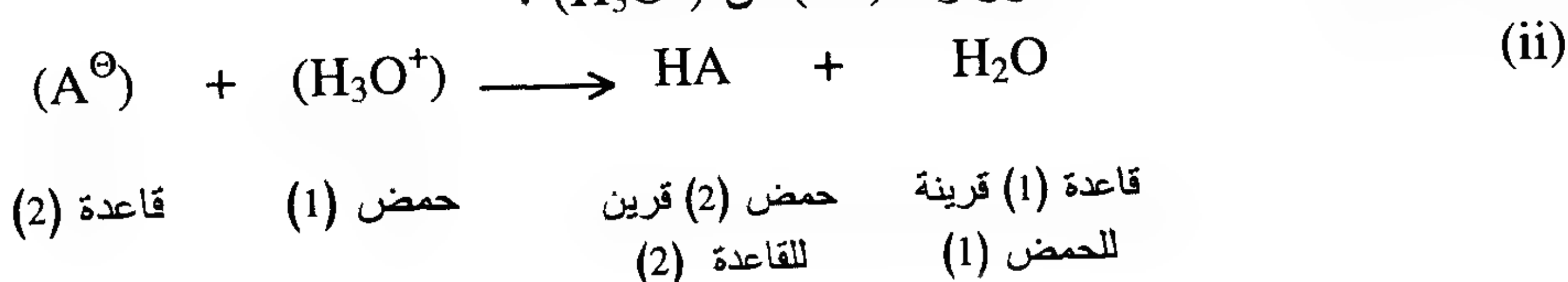
القوى النسبية للأحماض والقواعد

(Relative Strength of Acids and Bases)

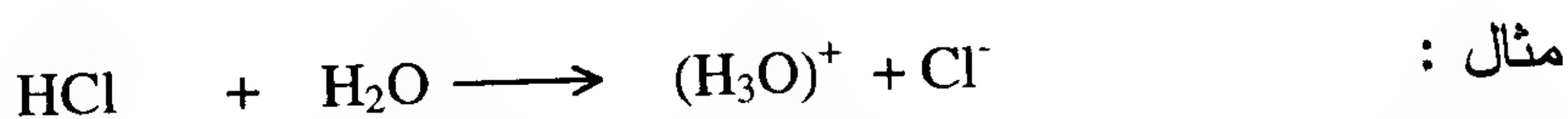
قوة أي حمض (HA) في محلول مائي هو مقياس لمقدرته على منح بروتون (H^+) لجزئي الماء .



ولأي مدى يمكن لهذا التفاعل أن يمضي من اليسار إلى اليمين هو أيضاً مقياس للقاعدة القرينة (A^{\ominus}) لتقبل بروتوناً (H^+) من (H_3O^+) .



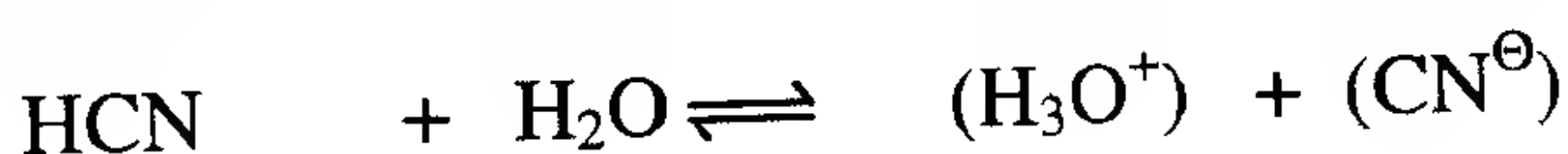
فإذا تغلب التفاعل الممثل بالمعادلة (i) على التفاعل الممثل بالمعادلة (ii) كان الحمض (HA) قوياً وقاعدته القرينة (A^{\ominus}) ضعيفة



HCl حمض قوي وقاعدته القرينة (Cl^-) ضعيفة ويمكننا استنتاج أن حمض (HCl) أقوى من (H_3O) لمقدرته على منح بروتون (H^+) للماء والماء أقوى كقاعدة من (Cl^-) .

وإذا تغلب التفاعل الممثل بالمعادلة (ii) على التفاعل الممثل بالمعادلة (i) كان الحمض (HA) ضعيفاً وقاعدته القرينة (A^{\ominus}) قوية .

مثال :



حمض الأسيتيك والسيانيك أحماض ضعيفة وقواعدهما $(\text{CH}_3\text{COO})^-$ ، $(\text{CN})^-$ قواعد قوية . ويمكننا استنتاج أن القاعدة القوية يمكنها جذب البروتون بقوة ولذلك فهي قرينة الحمض الضعيف ويمكننا كذلك الوصول إلى الاستنتاج الآتي .

في تفاعل لحمض وقاعدة فإن اتجاه الاتزان يؤدي إلى تكوين الحمض والقاعدة الأضعف ففي تفاعل الماء مع حمض (HCl) يكون تركيز أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون الكلوريد (Cl^-) عند الاتزان عاليا بينما في تفاعل حمض الأسيتيك (CH_3COOH) والماء يكون تركيز أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون الأسيتات $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ منخفضا وهما الحمض الأقوى والقاعدة الأقوى .

والجدول (7-1) توضح ترتيب الأحماض والقواعد وفقا لقوتها النسبية .

جدول (7-1) ترتيب قوى الأحماض والقواعد

الحمض	قاعده القرينة
HClO_4	$(\text{ClO}_4)^-$
HCl	$(\text{Cl})^-$
H_2SO_4	$(\text{HSO}_4)^-$
HNO_3	$(\text{NO}_3)^-$
(H_3O^+)	H_2O
H_2SO_3	$(\text{HSO}_3)^-$
$(\text{HSO}_4)^-$	$(\text{SO}_4)^-$
H_3PO_4	$(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$
HF	$(\text{F})^-$
CH_3COOH	$(\text{CH}_3\text{COO})^-$
H_2CO_3	$(\text{HCO}_3)^-$
H_2S	$(\text{HS})^-$
$(\text{HSO}_3)^-$	$(\text{SO}_3)^{-2}$
HCN	$(\text{CN})^-$
(NH_4^+)	NH_3
$(\text{HCO}_3)^-$	$(\text{CO}_3)^{-2}$
$(\text{HS})^-$	$(\text{S})^-$
(H_2O)	$(\text{OH})^-$
NH_3	$(\text{NH}_2)^-$
OH^-	$(\text{O})^-$

اتجاه تزايد قوة الحمض

اتجاه تناقص قوة الحمض

اتجاه تناقص قوة القاعدة

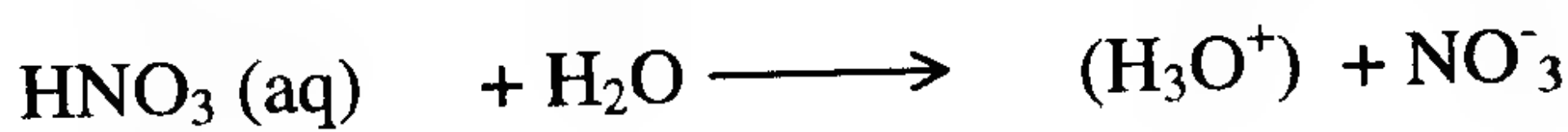
اتجاه تزايد قوة القاعدة

في هذا الجدول .في العمود الأيسر رتبت الأحماض وفقا لتناقص قوتها (وهي مقدرتها على منح H^+) وفي العمود الأيمن رتبت القواعد القرينة لهذه الأحماض وفقا لتزايد قوتها (وهي مقدرتها على الاتحاد أو استقبال H^+).

فإذا أخذنا الحمض الأول ($HClO_4$) نجده الأقوى حمضية وقاعدته القرينة $(ClO_4)^-$ الأضعف قاعدية أي أن العلاقة العكسية بين الحمض وقاعدته القرينة واضحة .

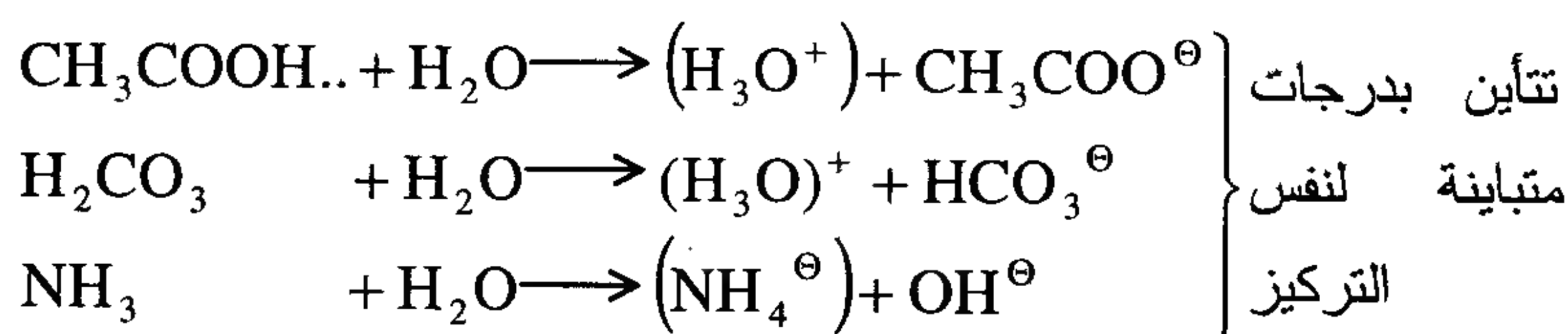
التأثير المسوى (Leveling effect)

لو أخذنا الأحماض الثلاثة الآتية وهي الأقوى في العمود الأيسر في الجدول (7-1) وفاعلناها مع الماء .

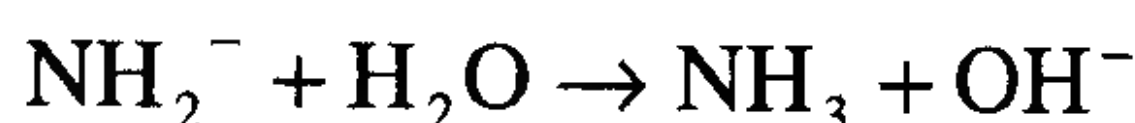
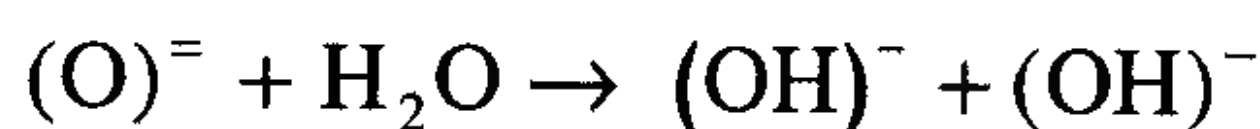


نجد أن كلا من هذه الأحماض الثلاثة هي أقوى من الحمض (H_3O^+) وينتج دائما الحمض الضعيف (H_3O^+) ونرى أن المحاليل المائية لهذه الأحماض الثلاثة لنفس تراكيزها تبدو وكأنها متساوية وأن الخاصية الحمضية لهذه المحاليل المائية تعود فقط لايون الهيدرونيوم (H_3O^+) الذي تنتجه هذه الأحماض الثلاثة بمدى متساوى في تفاعلها مع الماء ويمكن القول إن الماء سوى بين قوة هذه الأحماض أو أن الماء له تأثير مساو للأحماض الأقوى من (H_3O^+) وعليه يمكن القول أن أقوى حمض في المحلول المائي هو الحمض القرين للماء وهو أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) ويجب الاننسى أن قوة الرباط بين ذرة (H) والأيون السالب في هذه الأحماض القوية الثلاثة يختلف في قطبيته حتى ولو كان تأينها في الماء لايبين هذا الاختلاف.

ولو درسنا الفرق بين قوة الأحماض الثلاثة HI , HBr , HCl في مذيب أقل قاعدية من الماء نجدها تختلف كثيرا عن بعضها في قابليتها أو استعدادها لمنح بروتونها لهذا المذيب. فإذا أخذنا الأحماض الثلاثة HI , HBr , HCl الهالوجينية وإذا أذيبت في مذيب مثل الميثانول (CH_3OH) وهو أقل قاعدية من الماء فإن مدى تأينها يزداد بالترتيب HI , HBr , HCl موضحا أن جزئ الماء كقاعدة قوية مقارنة بالقواعد القرينة $(\text{I})^-$, $(\text{Br})^-$, $(\text{Cl})^-$ للأحماض القوية HI , HBr , HCl حيث التأين يكون تاما تقريبا لهذه الأحماض في محاليلها المائية، بينما نرى أو على العكس في ذلك أن الأحماض الأضعف أو الأقل قوة من (H_3O^+) لا تسوى قوتها بالماء أي أن الأحماض الثلاثة الأتية الاسيتيك، الكربونيك والامونيا وكل الأحماض الأقل قوة من (H_3O^+) ولنفس التركيز تظهر اختلافا واضحا في درجة تأينها .



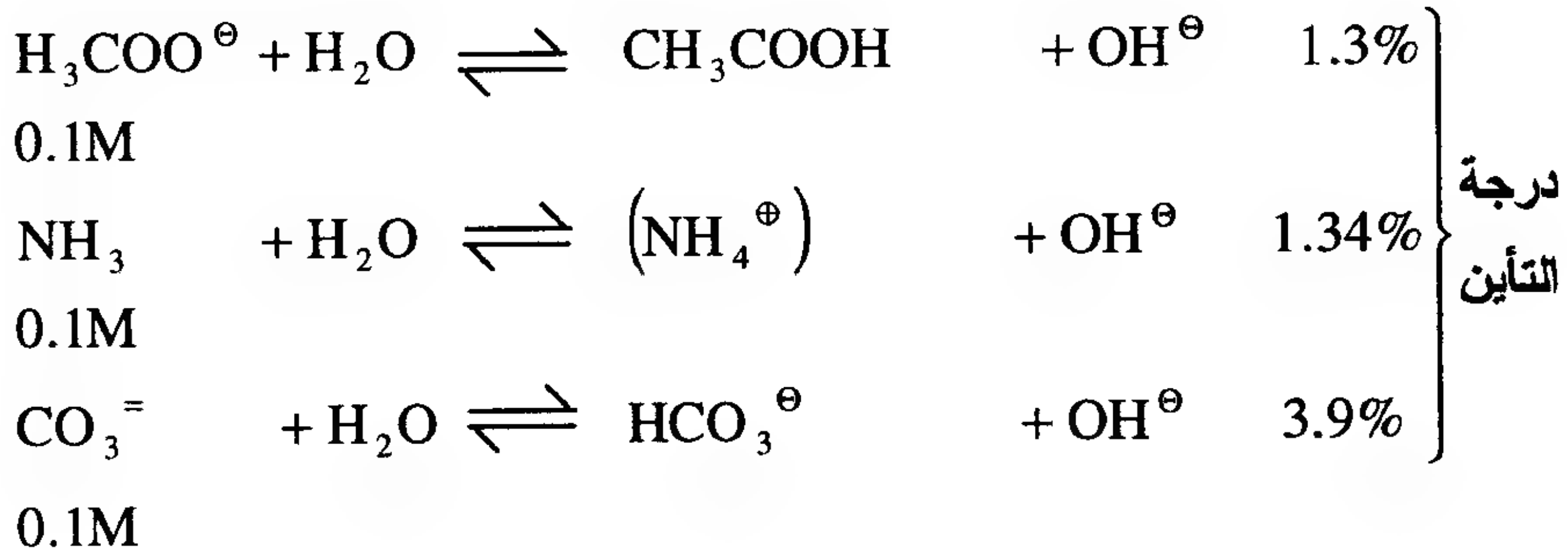
و كما سوى الماء بين قوة الأحماض فإنه أيضا يسوى بين قوة القواعد ونجد أن أقوى قاعدة يمكنها التواجد في المحلول المائي هو أيون الهيدروكسيد (OH^-) وهو القاعدة القرينة للماء (H_2O) فالقواعد القوية في ذيل العمود الأيمن وهي قواعد أقوى من الماء نجد أن أيون الأكسيد (O^{2-}) وأيون الأميد (NH_2^-) تتفاعل مع الماء بواسطة نزع بروتونه تفاعلا تاما في اتجاه واحد .



وهكذا تبدو هذه القواعد القوية وكأنها لها نفس القوة بتفاعلها مع الماء وأن الماء سوى بين قوة هذه القواعد كما سوى بين قوة الأحماض القوية، بينما نرى العكس من ذلك أن القواعد الأضعف من (OH^-) ولنفس التركيز تختلف قواها

النسبية أو تختلف درجة تأينها وتقاس درجة تأينها بتفاعلها مع الماء منتجة أيون الهيدروكسيد (OH⁻) .

نسبة التأين

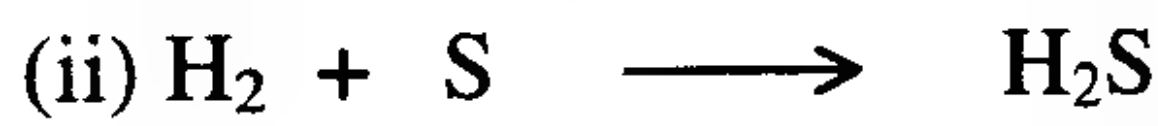
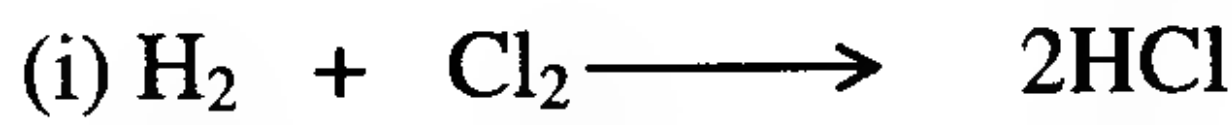


تكوين أو (إنتاج) الأحماض والقواعد والأملاح

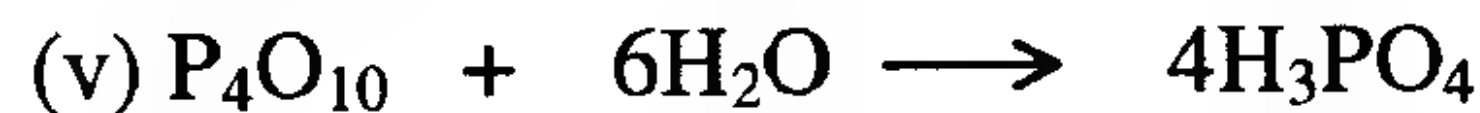
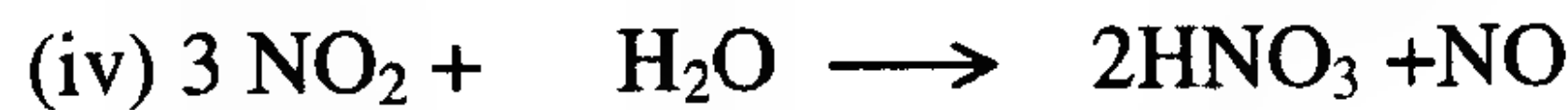
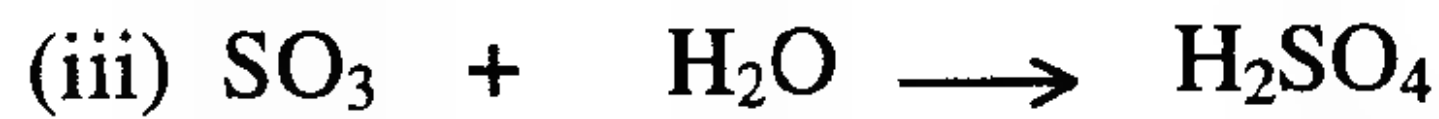
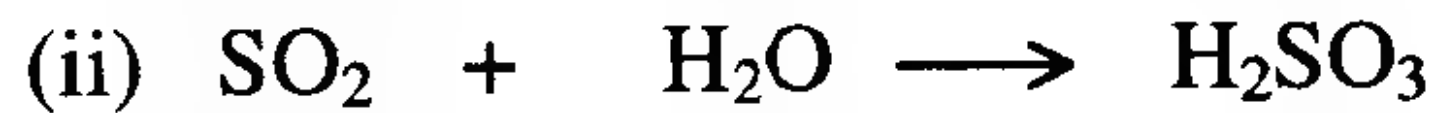
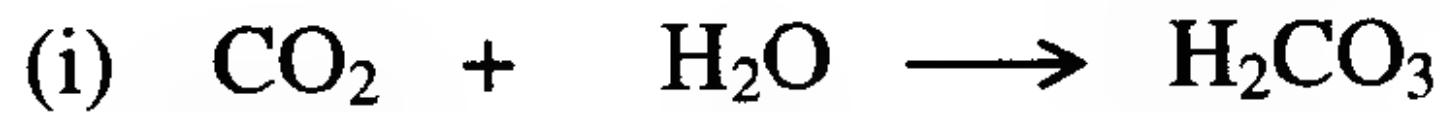
A-تكوين الأحماض

نستطيع أن نجمل تكون الأحماض بأحد الطرق الآتية :

1- الاتحاد المباشر لعنصري الحمض



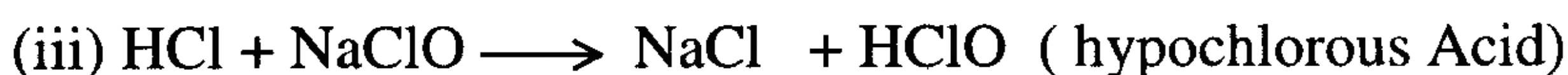
2-تفاعل أو (إذابة) أكاسيد اللافلزات في الماء



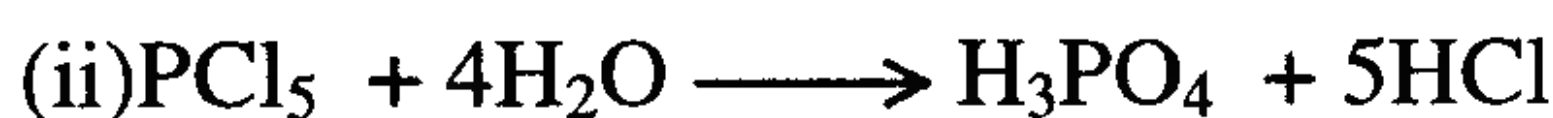
3-بتسخين أملاح الأحماض المتطايرة مع الأحماض الغير متطايرة



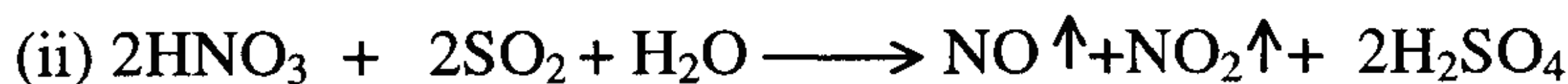
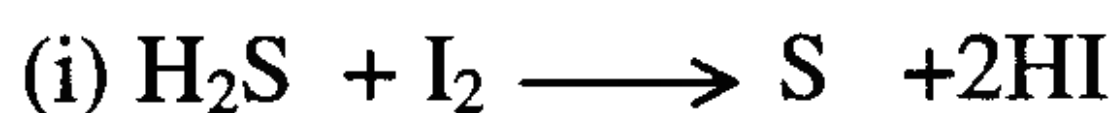
4 بتفاعل الأملاح مع الأحماض الأخرى منتجة رواسب .



5-بالتميؤ (Hydrolysis)



6- بالأكسدة والاختزال (Redox reaction)



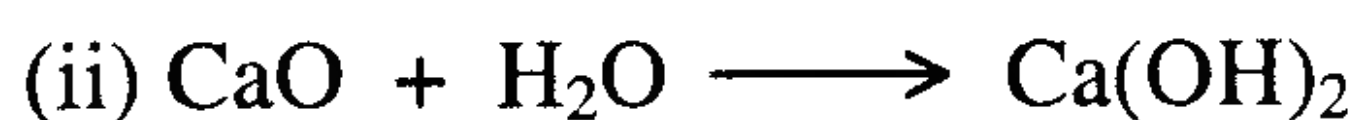
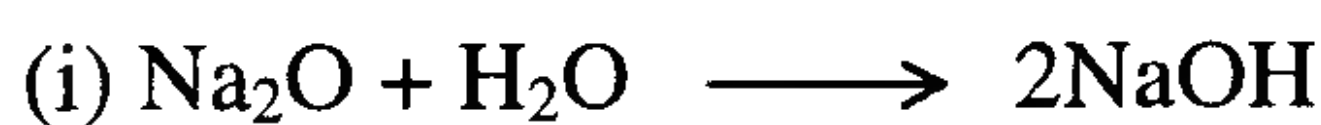
B تكوين القواعد الهيدروكسيلية

نستطيع أن نجمل تكون هذه القواعد بالطرق الآتية :

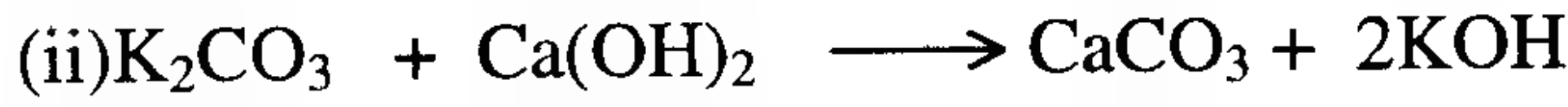
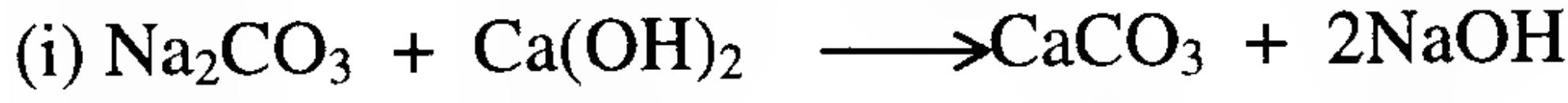
(1) بتفاعل الفلزات الأرضية (alkaline earth metals) مع الماء



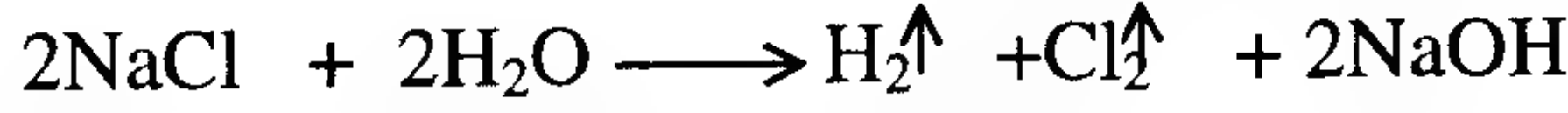
(2) بتفاعل أكاسيد الفلزات مع الماء



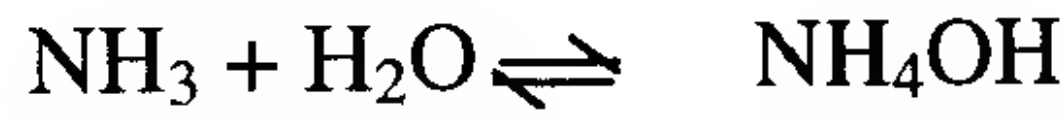
(3) بتفاعل الأملاح مع القواعد الأخرى مكونه رواسبا



(4) بالتحليل الكهربائي (Electrolysis)



(5) بإذابة الأمونيا في الماء



(C) تكوين الأملاح

كما عرفنا الحمض والقاعدة سابقا يمكننا تعريف الملح بأنه مادة أيونية يمكن أن تختلف في صفاتها ما عدا أيونيتها ومذاقها يمكن أن يكون ملحيا أو مالحا (Salty)، قارصا (Sour)، مرا (Bitter)، حلوا (Sweet) أو لا مذاق لها (Tasteless) ومحاليلها يمكن أن تكون حمضيا أو قاعديا أو متعادلا كما ذكرنا سابقا أو سنرى فيما بعد بالتفصيل في عملية التميؤ وأيضا مصهورها أو محاليلها توصل التيار الكهربائي وتتنوع كعادية، هيدروجينية، هيدروكسيلية وأكسيجينية .

(i) الأملاح العادية (Normal Salts)

وهي التي لا تحتوي على ذرة (H) أو مجموعة (OH) وأمثلتها كلوريد الصوديوم (NaCl) كبريتات البوتاسيوم (K₂SO₄)، فوسفات الكالسيوم Ca₃(PO₄)₂ .

(ii) الأملاح الهيدروجينية (Hydrogen salts)

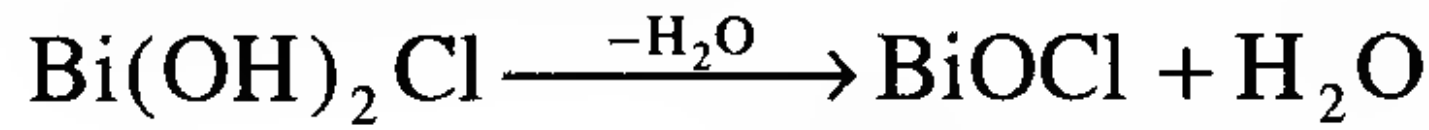
وتتكون عندما يستبدل جزأيا هيدروجين الحامض بفلز وأمثلتها (NaHCO₃)، (NaHSO₄)، Na₂HPO₄، NaH₂PO₄ .

(iii) الأملاح الهيدروكسيلية (Hydroxy Salts)

وتتكون عندما تستبدل جزءاً من مجموعات الهيدروكسيل لهيدروكسيد فلز أيوني وأمثلتها هيدروكسي كلوريد الباريوم Ba(OH)Cl ، ثنائي هيدروكسيد كلوريد البزموت $\text{Bi(OH)}_2\text{Cl}$.

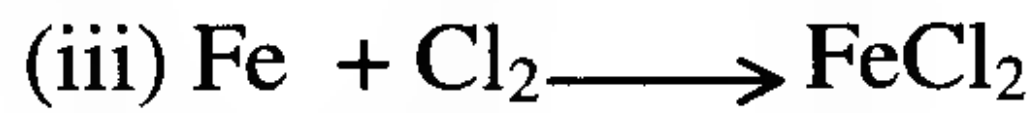
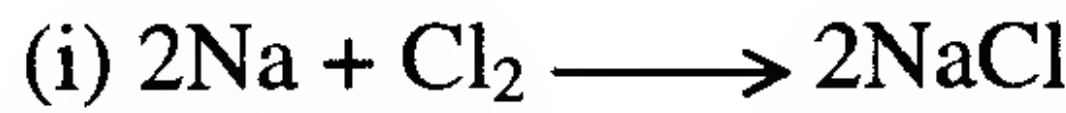
(iv) الأملاح الأكسجينية (Oxysalts)

وتتكون عندما تفقد الأملاح الهيدروكسيلية جزئاً من الماء وأمثلتها BiOCl بزموت أكسيد كلوريد أو أكسي كلوريد البزموت .

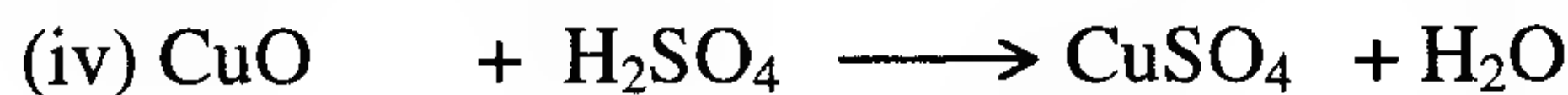
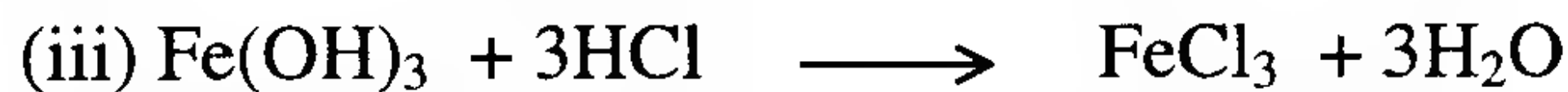
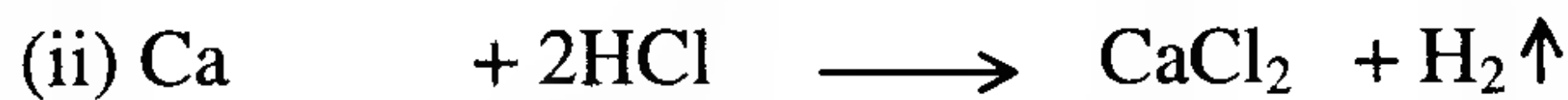
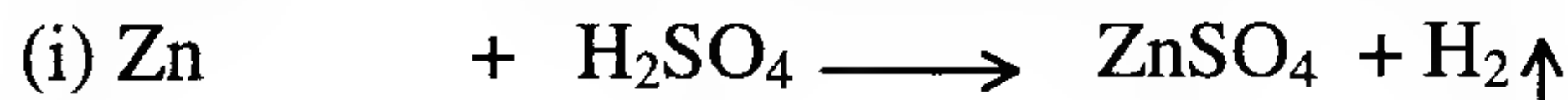


وتتكون هذه الأملاح بأحد الطرق الآتية

(1) بالاتحاد المباشر لعنصري الملح



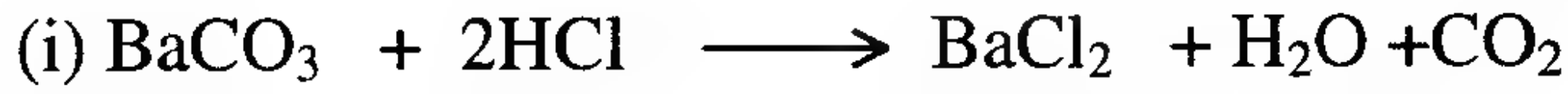
(2) بتفاعل الأحماض مع الفلزات أو هيدروكسيد الفلزات أو أكاسيد الفلزات



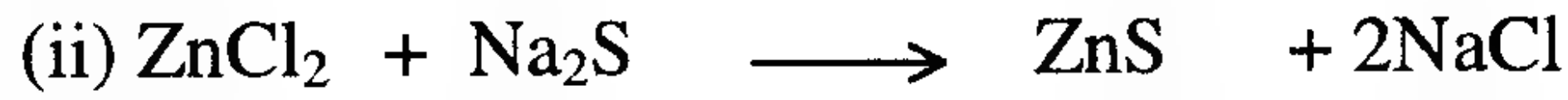
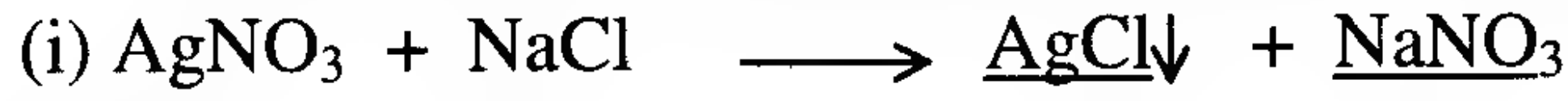
(3) بتفاعل الهيدريد الحمض مع الهيدريد القاعدة



(4) يتفاعل الأحماض مع الأملاح



(5) يتفاعل أملاح مع أملاح أخرى في المحاليل المائية لهذه الأملاح



علاقة قوة الحمض بصيغته البنائية

Strength of the acid and its molecular (formula) structure

لمناقشة علاقة البنية الجزيئية وقوة الحمض يكون من الضروري تقسيم الأحماض إلى قسمين رئيسين (I) الهيدريدات (ii) الأحماض الأكسجينية .

1) الهيدريدات أو الأحماض الهيدريدية (Hydrid acids) مثل HCl, H_2S .

حيث هناك عاملان يؤثران على قوة الحمض لهيدريد العنصر وهما سالبية العنصر الكهربائية وحجم ذرته فالعامل الأول يمكن تقديره بمقارنة أحماض هيدريدات عناصر دورة (period) في الجدول الدوري بينما العامل الثاني يمكن تقديره بمقارنة مجموعة (group) في الجدول الدوري .

* العامل الأول (السالبية الكهربائية لعناصر دورة) . نجد أن قوة الحمض لهيدريدات عناصر دورة في الجدول الدوري تزداد من اليسار إلى اليمين في الدورة بنفس ترتيب زيادة السالبية الكهربائية لهذه العناصر حيث نتوقع للعنصر الأكثر سالبية أن يسحب إلكترونات من الهيدروجين ويسهل تحررها كبروتون . فلو أخذنا في الاعتبار F, O, N عناصر الدورة الثانية نجد أن السالبية الكهربائية لهذه العناصر تزداد بالترتيب $N < O < F$ وتزداد قوة أحماض هيدريداتها بنفس الترتيب فنجد $NH_3 < H_2O < HF$. ولو بحثنا في المحاليل المائية لهذه الهيدريدات الثلاثة نجد الآتي .

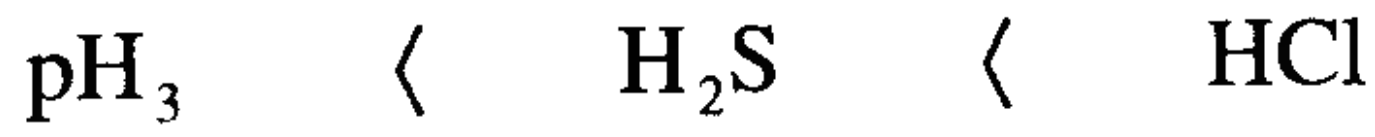
محلول قاعدي $NH_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons (NH_4^+)aq + OH^-(aq) \longrightarrow$ ويتحلل الماء إلى مدى صغير مكونا تركيز قليل من أيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون الهيدروكسيد (OH^-)aq

محلول متعادلا إذا كان الماء نقياً $H_2\bar{O} + H_2O \rightleftharpoons (H_3O^+) + OH^- \longrightarrow$

بينما محلولاً مائياً لفلوريد الهيدروجين (HF) يكون حمضياً

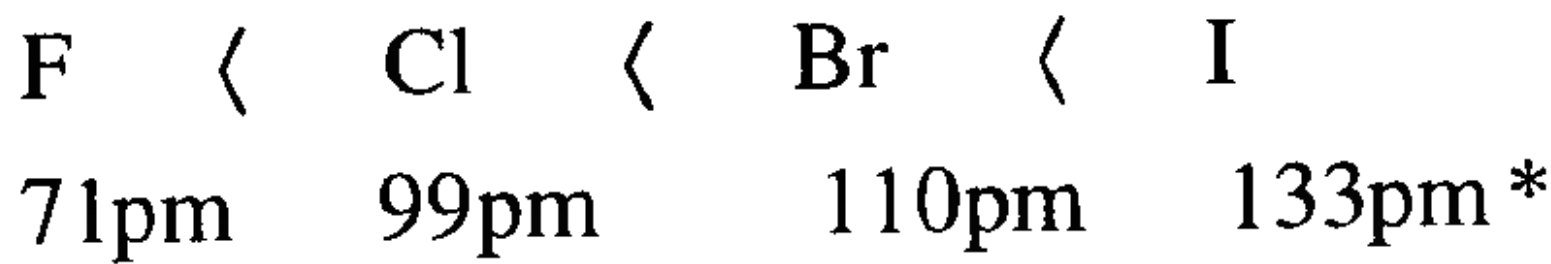


ولو أخذنا في الاعتبار P, S, Cl عناصر الدورة الثالثة نجد أن سالبيتها الكهربائية تزداد من اليسار إلى اليمين أي $P < S < Cl$ وتزداد قوة هذه الهيدريدات بنفس الترتيب حيث نجد الفسفور لا يتفاعل مع الماء بينما الكبريت يكون كبريتيد الهيدروجين (H_2S) كحمض ضعيف بينما الكلور يكون حمضا قويا هو (HCl)



حمض قوي حمض ضعيف لا يتفاعل في الماء

ولو درسنا حمضية هيدريدات عناصر المجموعة VI(A)، VII (A) نجد أن هناك عاملين يؤثران على قوة الحمض هما السالبية الكهربائية وحجم الذرة المركزية حيث يكون حجم الذرة المركزية هو الأهم في تحديد قوة حمضية الهيدريد ضمن مجموعة في الجدول الدوري فإذا تعارض تأثير هذين العاملين فإن تأثير حجم الذرة هو الذي يتغلب حيث يسهل نزع بروتون الهيدريد كلما كان حجم الذرة المركزية كبيرا وحيث إن نصف قطر الذرات للمجموعة (VIIA) تزداد من الذرة الأخف إلى الأثقل وفقا للتالي



حمض قوي حمض ضعيف

نجد أن ترتيب قوة حمضية هذه العناصر ليس بترتيب حجوما حيث إن HI هو أقوى هذه الأحماض .

نجد أيضا نصف قطر عناصر المجموعة (VIA) تزداد من أعلى إلى أسفل أي من الذرة الأخف إلى الأثقل .

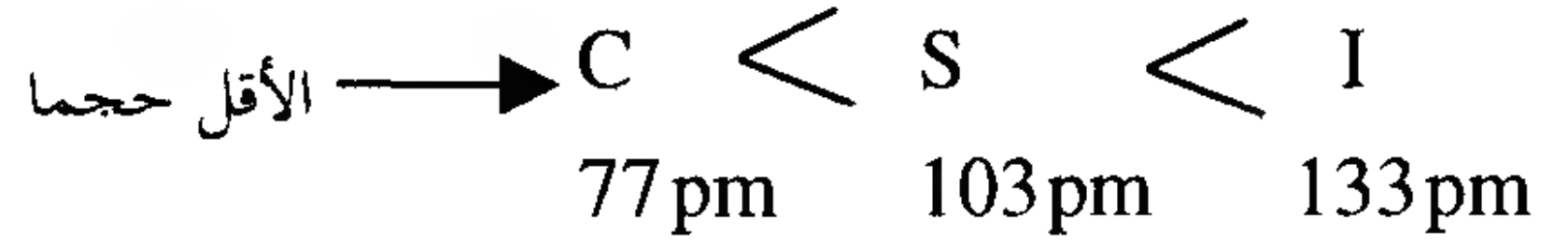


وعليه نجد أن ترتيب قوة هذه الأحماض هو نفس ترتيب حجوماتها



* بيكومتر = pm

وإذا قارنا هيدريدات العناصر I, S, C وهي تتبع مجموعات مختلفة ولكن أنصاف أقطارها مختلفة



بينما سالبيتها الكهربائية تقريبا متساوية (2.5)

ولذلك نجد أن حمضية هيدريداتها تزداد مع زيادة حجم الذرة المركزية



(2) الأحماض الأكسجينية (Oxyacid)

(A) أحماض تحتوي على ذرة أكسجين واحدة: وجميعها تشترك في البنية العامة
 $\left(\text{H}^a - \text{O}^b - \text{Z} \right)$ حمض بذرة (O) واحدة حيث ذرة الهيدروجين الحمضية لهذه
 الأحماض مرتبطة بذرة الأكسجين عن طريق الرابطة (a) والعامل الرئيسي في
 تحديد قوة الحمض هو السالبية الكهربائية للذرة (Z) .

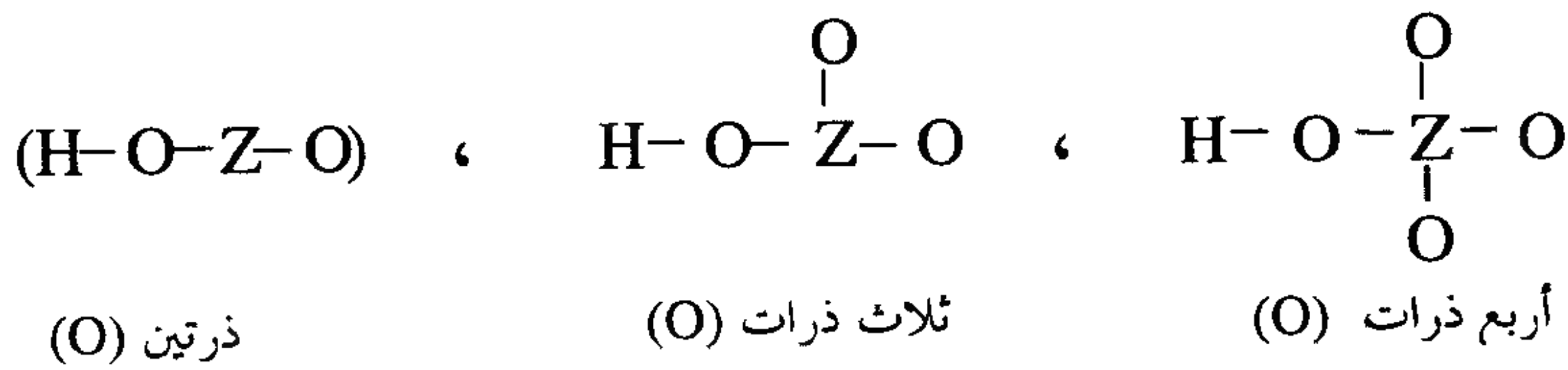
فإذا كانت الذرة (Z) فلزا سالبية الكهربائية ضعيفة مثل (Na) فإن إلكترونات
 الرابطة (b) ستحتاز تماما تقريبا لذرة (O) حيث سالبيتها الكهربائية كبيرة فإن المركب
 سيكون هيدروكسيد أيونيا أي قاعدة مثل $\text{H} - \text{O}^- \text{Na}^+$ ، $\text{H} - \text{O}^- \text{K}^+$

وإذا كانت الذرة (Z) لافلزا سالبية الكهربائية كبيرة مثل الهالوجين (X) فإن
 الوضع سيكون مختلفا حيث إلكترونات الرابطة (b) ستكون رابطة تساهمية قويا
 وليس أيونيا وتسحب الذرة Z إلكترونات من ذرة الأكسجين (O) ومن ثم تسحب
 ذرة الأكسجين إلكترونات من الرابطة (a) $\left(\text{H}^a - \text{O}^b \right)$ بعيدا عن ذرة (H) مسهلة
 تأينها ويكون المركب حمضيا وكمثال على ذلك الحمض $\text{H} - \text{O}^- - \text{Cl}$ حمض
 الهيبوكلوروس .

وعموما كلما زادت السالبية الكهربائية للذرة (Z) كلما زاد سحب الإلكترونات من الرباط (a) (H-O) بعيدا عن ذرة H ويكون من السهل فقد هذه الذرة كبروتون (H^+) ونجد أن ترتيب قوة هذه الأحماض كالتالي
HOCl < HOBr < HOI حيث تزداد سالبية الذرة (Z). Cl < Br < I وتزداد قوة هذه الأحماض بنفس الترتيب .

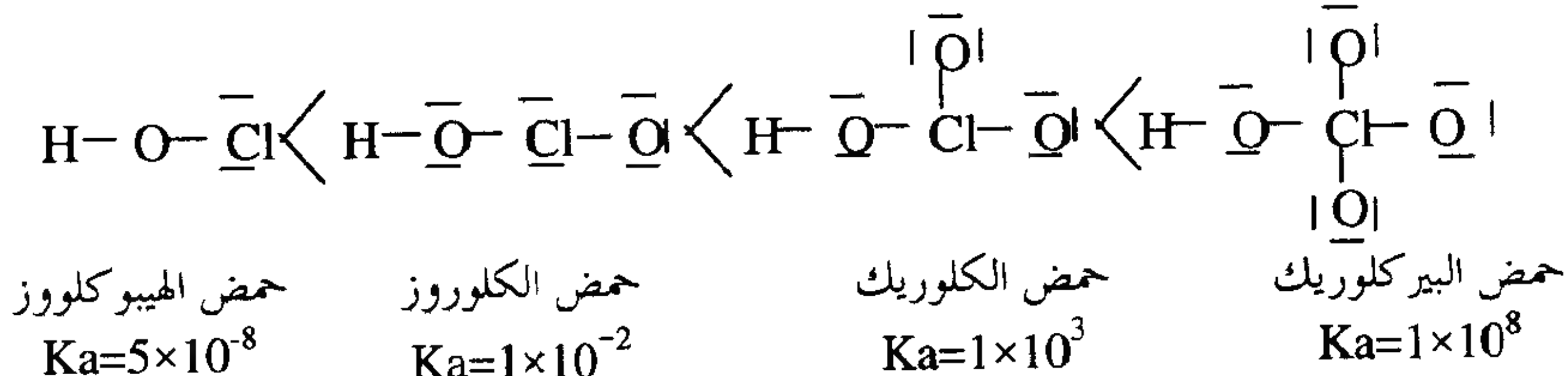
(B) أحماض أكسجينية بأكثر من ذرة أكسجين واحدة .

مثل :



(i) إذا درسنا الأحماض الأكسجينية للهالوجينات (I, Br, Cl) حيث تمثل الذرة (Z) لذرة هالوجينية نجد أن سالبية هذه الهالوجينات تزداد وفقا للترتيب I < Br < Cl . ونجد أن قوة أحماضها تزداد بنفس الترتيب HCl < HBr < HI حيث ذرات الأكسجين المتزايدة في العدد تسحب إلكترونات بعيدا عن الذرة المركزية (Z) وتجعلها موجبة ومن ثم تجعلها أكثر تأثيرا في سحب الكثافة الإلكترونية بعيدا عن ذرة الأكسجين المرتبطة بذرة هيدروجين الحمض وهذه بدورها تسحب الإلكترونات بعيدا عن ذرة (H) مسهلة انفصالها كبروتون (H^+) وبذلك تزداد قوة الحمض . عليه يكون كلما زادت عدد ذرات الأكسجين المرتبطة بالذرة المركزية (Z) كلما زادت قوة الحمض كما يتضح من ترتيب قوة الأحماض الأكسجينية الهالوجينية الآتية :

(ii) الأحماض الأكسجينية لذرة الكلور .



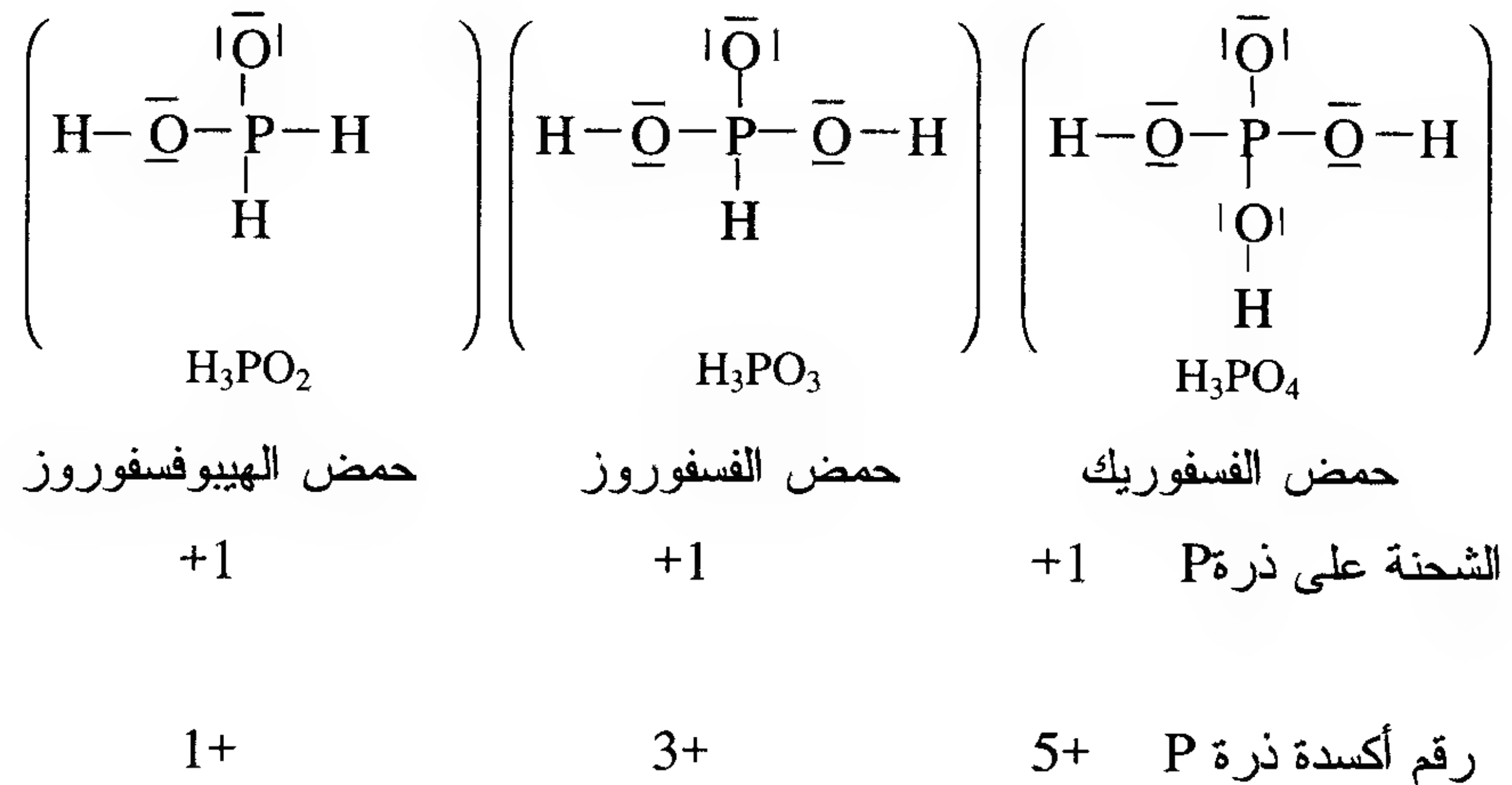
نلاحظ في هذا الترتيب تزداد قوة الحمض كلما زادت الشحنات الموجبة على
الذرة المركزية (Cl) كلما انسحبت إلكترونات الرابطة (H-O) بعيدا عن ذرة (H)
ومن ثم تزداد قوة الحمض .

وباستخدام رقم الأكسدة للأحماض الأكسجينية للكلور نجد أن رقم الأكسدة يزداد
مع زيادة الشحنة ولكن هذا مؤشرا لا يعتمد عليه حيث الشحنة هي الأكثر معيارا.

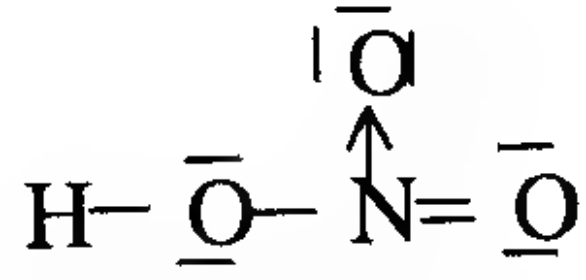
	HOCl	HOCl ₂	HOCl ₃	HOCl ₄
شحنة ذرة الكلور	O	+1	+2	+3
رقم الأكسدة	1+	3+	5+	7+

وسنرى ذلك واضحا بدراسة الأحماض الأكسجينية الفسفورية حيث جميعها
أحماض ضعيفة لها نفس القوة ولكن شحنات ذرتها المركزية (P) واحدة ولكن رقم
أكسدة ذرة الفسفور المركزية مختلفة إذا يجب الاعتماد على شحنة الذرة المركزية
وليس على رقم أكسدةها لتحديد قوة الحمض .

(iii) الأحماض الأكسجينية لذرة الفسفور (P) .



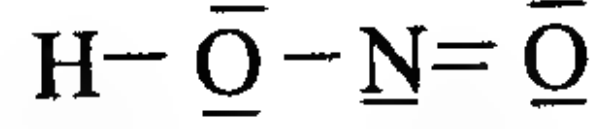
بملاحظة الشحنة على الذرة المركزية (P) نجد أن قوة هذه الأحماض الثلاثة متساوية أي لا يوجد اختلاف بين قوتها وهو الحاصل عمليا . ولو اعتمدنا على رقم الأكسدة لكان هناك اختلاف في قوتها وهذا ليس صحيحا عمليا ويمكننا مقارنة قوة الأحماض الأكسجينية لعدد ذرات الأكسجين المرتبطة بالذرة المركزية (Z) وليس المرتبطة بذرة الهيدروجين الحمضية كما هو الحال في حمض النيتريك والنيتروز، وحمض الكبريتيك والكبريتوز .



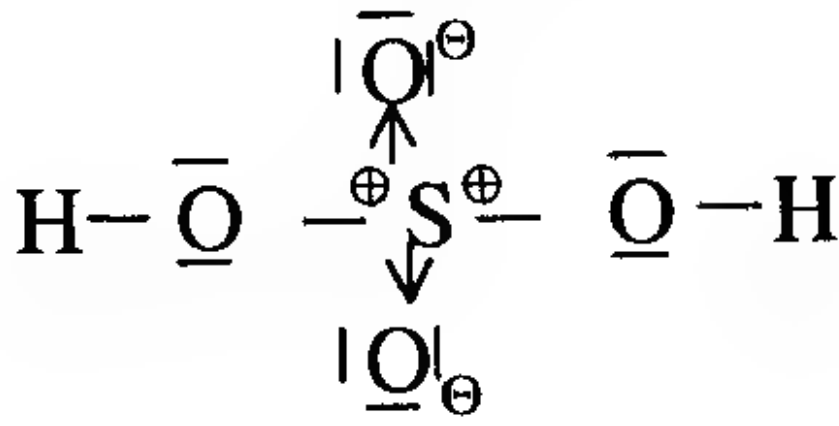
حمض النيتريك (HNO₃)
ثلاث ذرات (O)



أقوى من



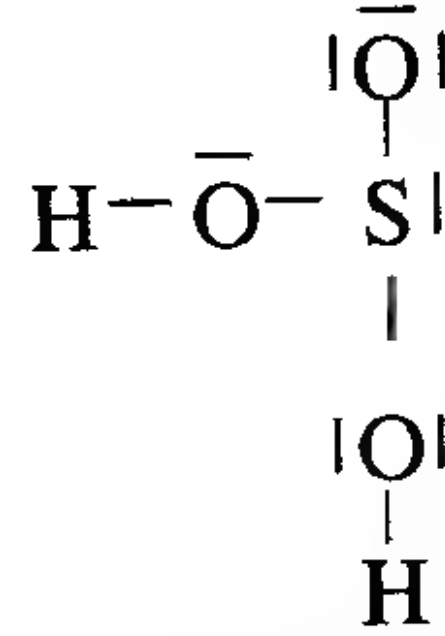
حمض النيتروز (HNO₂)
ذرتي (O)



حمض الكبريتيك (H₂SO₄)
أربع ذرات (O)



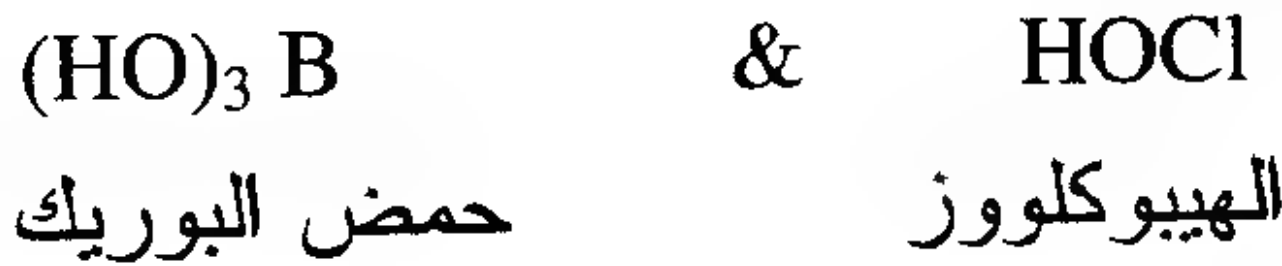
أقوى من



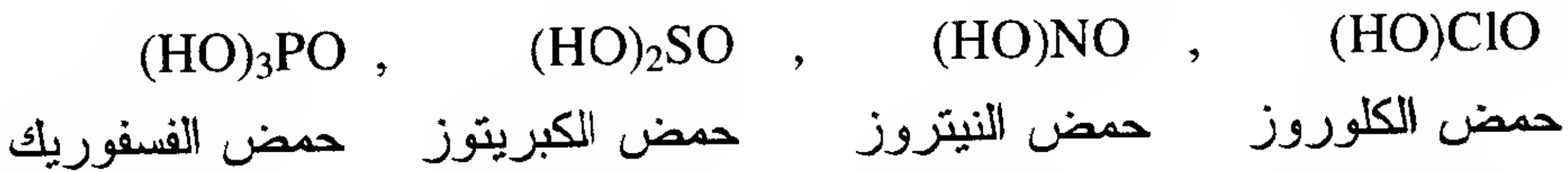
حمض الكبريتوز
ثلاث ذرات (O)

وعموما قوة الأحماض الأكسجينية التي لها الصيغة العامة (HO)_m ZO_n يمكن مقارنتها وفقا لقيمة (n) وهي عدد ذرات (O) المرتبطة بالذرة المركزية وليس بذرة (H) الحمضية كالآتي .

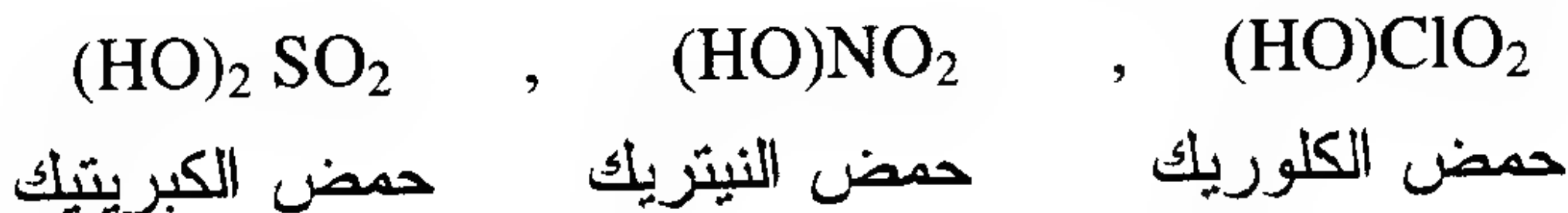
(أ) 0=n يكون الحمض ضعيفا جدا أمثال



(ب) 1=n يكون الحمض ضعيفا أمثال



(ج) 2=n يكون الحمض قويا أمثال

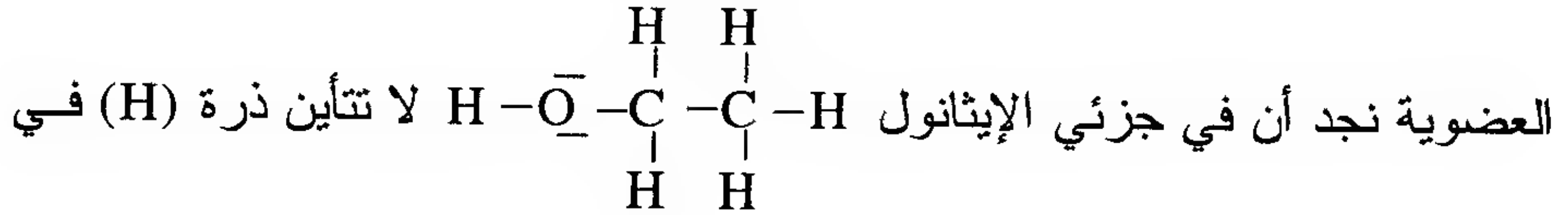


(د) $3=n$ يكون الحمض قويا جدا أمثال

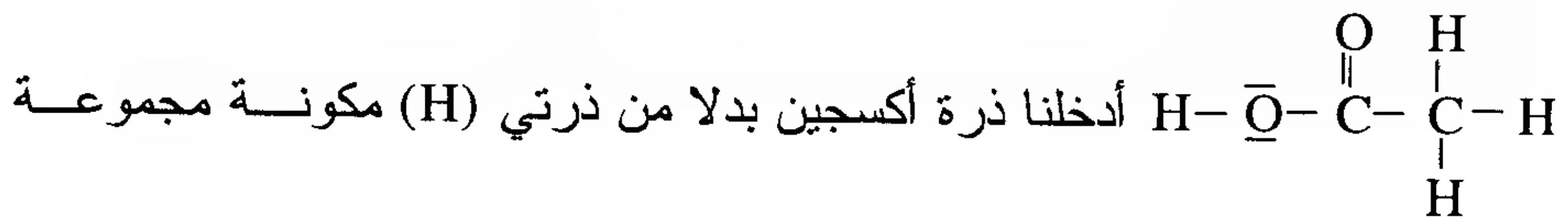


حمض البيروكلوريك حمض البيروايديك

تأثير المجموعات الساحبة للإلكترونات (Electron with drawing) في الأحماض

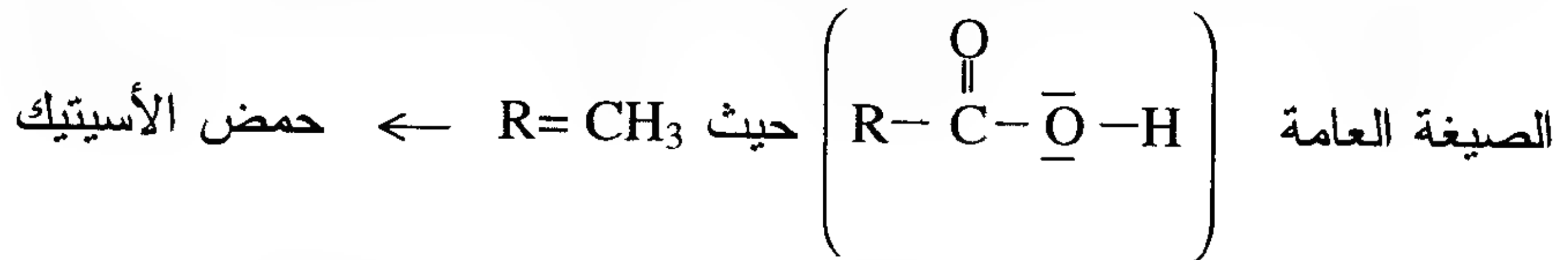


جزئي الإيثانول بإذابته في الماء . بينما في جزئي حمض الإسيستيك

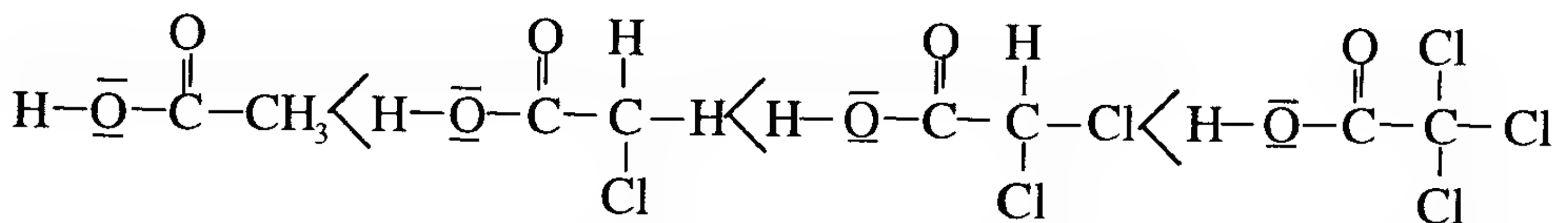


الكربوكسيل نجد ذرة الهيدروجين (H) فقط المرتبطة بالرباط (H-O) هي الحمضية وتتأين كحمض ضعيف .

كل الأحماض العضوية هي أحماض كربوكسيلية تتبع المجموعة حيث $(n=1)$ ولها



وباستبدال ذرة الهيدروجين في مجموعة الألكيل (R) بذرة لها سالبية كهربائية كبيرة مثل (Cl) فإن قوة الحمض تزداد



ثالث كلورالأستيك ثنائي كلورالأستيك أحادي كلورو الأستيك حمض الأستيك

الأملاح المتبلرة والتميو (Hydrates and Hydrolysis)

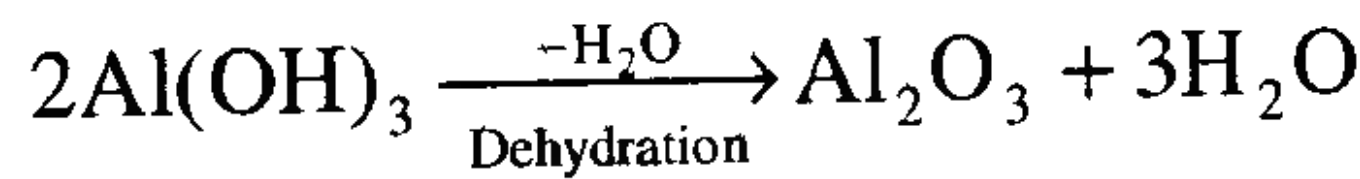
يدخل الماء مع أملاح وأيونات معينة مكوناً الملح المائي (Hydrates) ويمكن الحصول على هذه الأملاح المائية بإذابة الملح في الماء ثم تبخير المحلول حيث ينفصل الملح متحداً مع عدد من جزيئات الماء يسمى الملح المائي وتسمى جزيئات الماء المتحدة معه بماء التبلر (water of crystallization or water of hydration) ولقد ثبت ذلك بالتحليل الكيميائي ويمكن لماء التبلر أن يطرد بالتسخين ليعطي الملح اللامائي (Anhydrous salt) وأمثلة ذلك :

كبريتات النحاس المائية (المعروفة بالفيتروال الأزرق) $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$
وكبريتات المغنيسيوم المعروفة بملح أبسوم $(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ وكبريتات البوتاسيوم
والألومنيوم (Alum) المعروفة بالشب $[\text{K Al} (\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ وكبريتات
الصوديوم المعروف بملح جلوبر $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ وكبريتات النيكل $(\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$
وكربونات الصوديوم $(\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ وحمض الكبريتيك
 $(\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$ وهيدروكسيد الباريوم $(\text{BaSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ وغاز الكلور $(\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$
وحمض الأكساليك $(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$.

ويمكن أن يتواجد الماء في بلورات الأملاح المائية في خمس صور مختلفة كالآتي:

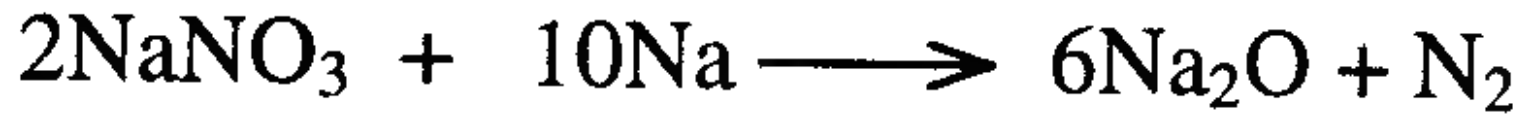
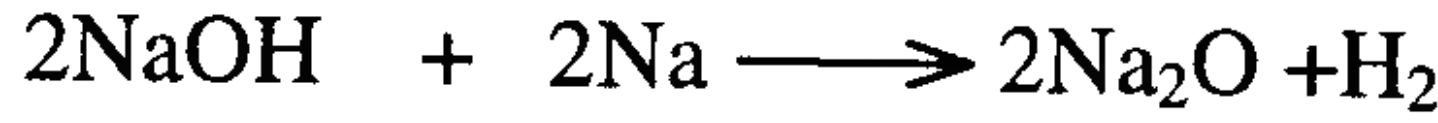
(1) الماء الهيدروكسيلي (Water of Hydroxylation)

حيث يتواجد الماء في هذه الصورة من الصور الخمس على هيئة أيون هيدروكسيل (OH^-) وهي حالات هيدروكسيد الفلز مثل NaOH ، $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، $\text{Al}(\text{OH})_3$ ونزع هذه المياه الهيدروكسيلية يغير من بنية المركب ويكون مركباً آخر يختلف عنه كلية .



وعادة ما تحضر أكاسيد الفلزات بتسخين هيدروكسيدات مثل حالة $\text{Al}(\text{OH})_3$ ونترات وكربونات الفلز ولكن أكاسيد الفلزات القاعدية النشطة لا تحضر بهذه

الطريقة لأن هيدروكسيداتنا ونتراتنا و كربوناتنا ثابتة عند تسخينها وتتحلل فقط في درجة الحرارة العالية ولكن نحصل على أكاسيد هذه الفلزات القاعدية بتسخين هيدروكسيداتنا أو بيروأكسيداتنا أو نتراتنا مع الصوديوم ووفقا للتفاعلات الآتية :



(2) ماء التبلر (المرتبط بروابط تناسقية) أو الماء الكاتيوني

Water of Coordination or Cation Water

حيث يتواجد الماء في هذا النوع من ماء التبلر مرتبطاً بروابط تناسقية مع الفلز مثل بللورات كبريتات البريليوم ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) حيث صيغته البنائية $[\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4]^{++}(\text{SO}_4)^{-}$ وكبريتات النيكل ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) وصيغتها البنائية $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}(\text{SO}_4)^{-}$ وهذا النوع من الماء هو جزء أساسي وضروري في بنية المركب البلورية ولثبات واستقرار بلوراته بل وتحسب كتله ماء التبلر في حساب وزنه الجزيئي .

(Anion water)

(3) الماء الأنيوني

حيث ترتبط بعض جزئيات ماء التبلر مع أنيون المركب أو الملح بواسطة روابط هيدروجينية (Hydrogen bonding) وترتبط بقية جزئيات ماء التبلر بكاتيون المركب أو الملح مثل كبريتات النحاس المائية ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) حيث نجد أربعة جزئيات لماء التبلر من الخمسة مرتبطة بكاتيون المركب (Cu^{+2}) والجزيئي الخامس بأنيون المركب (SO_4^{-}) وتكون صيغته البنائية $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}[\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]^{-2}$ حيث تم تأكيد ذلك بدراسته في فرع الكيمياء البلورية وأيضاً لوحظ معملياً أنه عند تسخين كبريتات النحاس المائية يطرد ماء التبلر وتنهار بلوراته وتبقى كبريتات النحاس اللامائية كمسحوق وليس كبلورات ونفس الشيء يحدث مع كبريتات الصوديوم المائية .

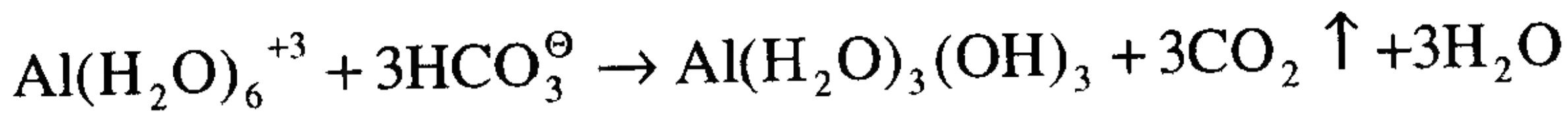
(4) ماء الشبكة البلورية

(Lattice water)

حيث تتخذ جزئيات ماء التبلر في بعض الأملاح والمركبات مواقع معينة ثابتة في شبكتها البلورية (ولكنها ليست مرتبطة لابانيون ولاكاتيون الملح أو المركب) ومثال على ذلك .

ملح كبريتات البوتاسيوم والألومنيوم والمعروف باسم الشب (Alum) $(KAl(SO_4).12H_2O)$.

نجد أن ستة جزئيات من ماء التبلر مرتبطة بأيون الألومنيوم بواسطة روابط تناسقية والست الأخريات هي ماء الشبكة البلورية مرتبة في أماكن محددة حول أيون (K^+) ويعتبر هذا الملح من أهم الأملاح المائية تجارياً حيث يستخدم في صناعة المنسوجات (الصبغة) وفي معالجة مياه الشرب بترويق الماء من المواد والشوائب العالقة إذ تترسب هذه الشوائب في القاع على هيئة هيدروكسيد ألومنيوم وتستخدم عادة قطعة من القماش حيث يلصق الشب مع نسيج القماش وبنفس الأسلوب يستخدم الشب في صناعة الورق بتغطيته بطبقة من هذا الملح ويستخدم الشب أو كبريتات الألومنيوم في أسطوانات إطفاء الحرائق حيث يخلط مع بيكربونات الصوديوم منتجا رغوة من ثاني أكسيد الكربون وهيدروكسيد الألومنيوم الجيلاتيني وفقاً للمعادلة الآتية :



ونفس هذا التفاعل يحدث في مسحوق الخبز الذي يستخدم الشب كحمض .

(5) ماء الزيولايت

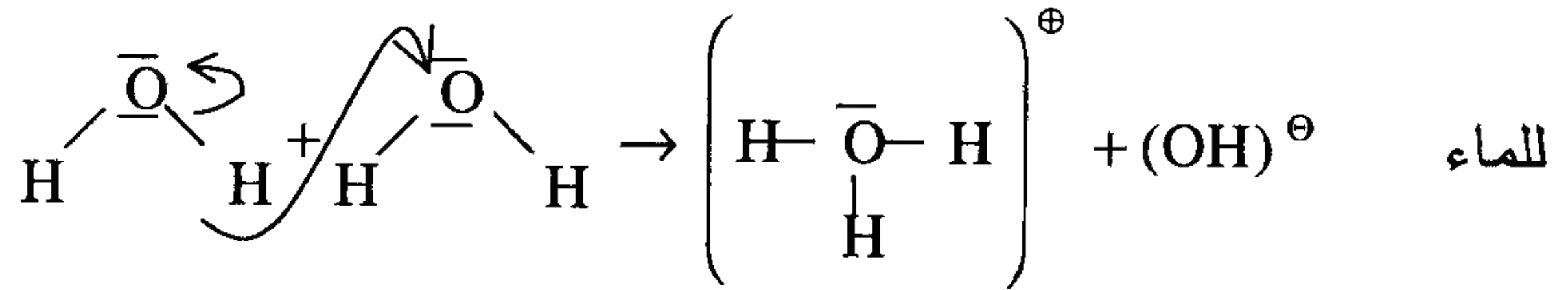
(Zeolite water)

الزيولايت هو نوع من الطين المعروف (mineral Clay) يستخدم في معالجة عسر المياه عن طريق التبادل الأيوني (Ion exchange) وهو عبارة عن شبكة مفتوحة من ثلاثة أبعاد من السليكات (SiO_4) حيث تأخذ جزئيات الماء مواقع عشوائية في شبكته البلورية ويفقد الماء بدون أي تغير ظاهري في بنيته البلورية .

تفاعلات الأحماض والقواعد في محاليل الأملاح (التميؤ Hydrolysis)

في الماء النقي يوجد تركيز ضئيل من أيونات (H^+) أو (H_3O^+) وتركيز مماثل من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) ويقال إن الماء النقي متعادل وأيضا أي محلول يتساوى فيه تركيز (H^+) ، (OH^-) يكون محلولاً متعادلاً (PH=7).

والأملاح عندما تذوب في الماء أو تتفاعل معها بطريقة تغير من التركيز المتساوي لأيون الهيدرونيوم (H_3O^+) وأيون الهيدروكسيد (OH^-) الناتجين من التآين الذاتي



تفاعل من هذا النوع الذي يدخل فيه الماء كأحد المواد المتفاعلة مع الأملاح يسمى التميؤ (Hydrolysis) وتتقسم الأملاح في تفاعلاتها مع الماء أو في تميؤها إلى أربعة أقسام حيث يتفاعل أنيون الملح أو كاتيونه مع الماء مستقبلاً أو مانحاً لبروتون (H^+) ويمكن عن طريق ذلك تقدير قاعدية أو حمضية أو تعادل المحلول الناتج بطريقة كمية وليست كمية.

(1) أملاح ناتجة من تفاعل حمض قوي وقاعدة قوية يكون محلولاً متعادلاً .

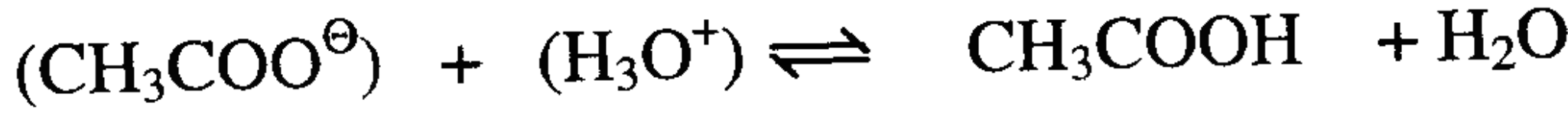
وهذا يعني أن ملحا مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) حيث أنيونه (Cl^-) وكاتيونه (Na^+) لا يتفاعلان مع الماء بطريقة تغير من تركيز (H_3O^+) ، (HO^-) الناتجين من التآين الذاتي للماء ولذلك فهذه الأملاح لا تظهر تميؤاً ملحوظاً ومحلولها في الماء متعادل (pH=7).

أمثلة (NaNO_3) ، (Na_2SO_4) ، (KNO_3) ، (NaClO_4) .

(2) أملاح ناتجة من تفاعل قاعدة قوية وحمض ضعيف

وهذا يعني أن ملحا مثل أسيتات الصوديوم $(\text{CH}_3\text{COONa})$ نجد أن أيون الأسيتات $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ هو أنيون الحمض الضعيف الأسيتيك وبتركيزها العالي

لا يمكن أن تتواجد مع تركيز (H^+) أو (H_3O^+) الناتج من التأين الذاتي للماء وينتج عن ذلك تكون حمض أسيتيك غير متأين وفقا للمعادلة الآتية :



ونتيجة لذلك ينحاز اتزان تأين الماء إلى اليمين منتجا (H_3O^+) & (OH^-) أكثر



وتكون النتيجة أن يكون محلول ملح أسيتات الصوديوم في الماء قاعديا نتيجة لتراكم أيون الهيدروكسيد في المحلول وفقا للتفاعل الآتي :



$$pH > 7 \text{ \& } K_h = K_w / K_a$$

وبتطبيق قانون الاتزان الكيميائي نجد أن ثابت هذا الاتزان K_c

$$K_c = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^\ominus][H_2O]}$$

وحيث إن عدد مولات الماء المستهلكة في هذا التفاعل يمكن إهمالها مقارنة بعدد مولات الماء الموجودة في المحاليل المخففة تكون معادلة الاتزان

$$K_c [H_2O] = K_h = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COOH]}$$

حيث الثابت (K_h) هو ثابت التميؤ وتكون قيمتها دالة على مدى التميؤ فإذا كانت K_h صغيرة كان التميؤ صغيرا وكلما كانت قيمتها كبيرة كلما كان التميؤ كبيرا . ويمكن أن نحدد قيمة (K_h) من عمليتي الاتزان (a & b) .



$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$$



$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus]} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]K_w}{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus][\text{H}^+]}$$

$$\therefore \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^\ominus][\text{H}^+]} = \frac{1}{K_a}$$

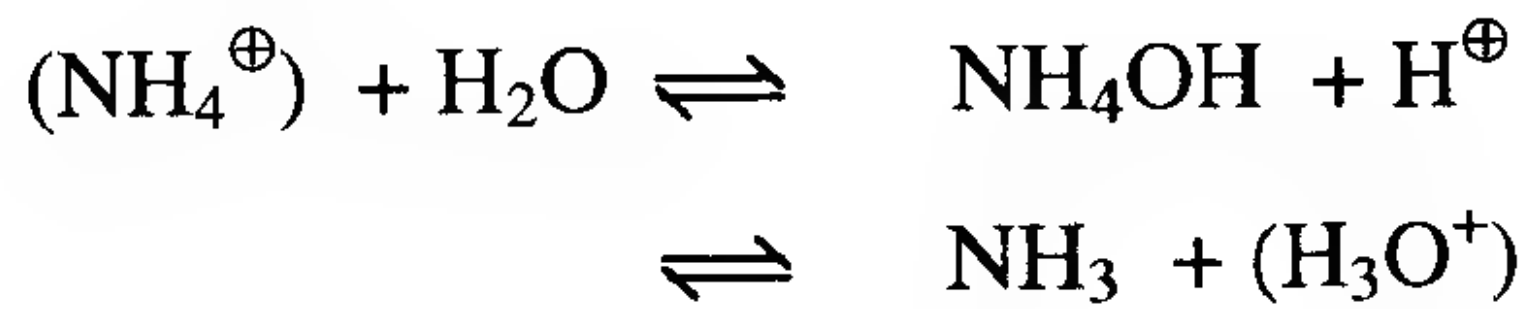
$$\therefore K_h = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5 \times 10^{-8}$$

ثابت تأين حمض الأسيتيك

وبالمثل نجد NaCN مثال مشابه لتميؤ أسيتات الصوديوم .

(3) أملاح ناتجة من تفاعل قاعدة ضعيفة وحمض قوي

وهذا يعني أن ملحا مثل كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) نجد أن أيون (NH_4^\oplus) هو كاتيون القاعدة الضعيفة (NH_4OH) حيث يتمياً في الماء وفقاً للتفاعل الآتي



$$\text{pH} < 7 \quad \& \quad K_h = K_w / K_b$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$\text{وبالتعويض} \quad (\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}$$

$$K_h = \frac{[\text{NH}_3]K_w}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K_b} = \frac{1 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

ثابت تأين القاعدة

(4) أملاح ناتجة من تفاعل حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة

مثل ملح أسيتات الأمونيوم ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) يكون محلوله في الماء حمضيا أو قاعديا أو متعادلا معتمدا على قيمة ثابت تأين الحمض (K_a) وثابت تأين القاعدة (K_b) وبحساب القيمة العددية لثابت التميؤ (K_h) يمكن أن تقدر المدى الذي تمضي فيه عملية التميؤ فنجد محلول أسيتات الأمونيوم محلول متعادلا حيث قوة أيون (NH_4^+) كحمض يتعادل مع قوة أيون الأسيتات كقاعدة بينما محلول لكربونات الأمونيوم ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) قاعديا لأن أيونات الكربونات كقاعدة أقوى من أيون (NH_4^+) كحمض .

أسئلة محلولة في الأحماض والقواعد

الأحماض والقواعد

1- ما الفرق بين قوة الحمض وتركيز الحمض ؟

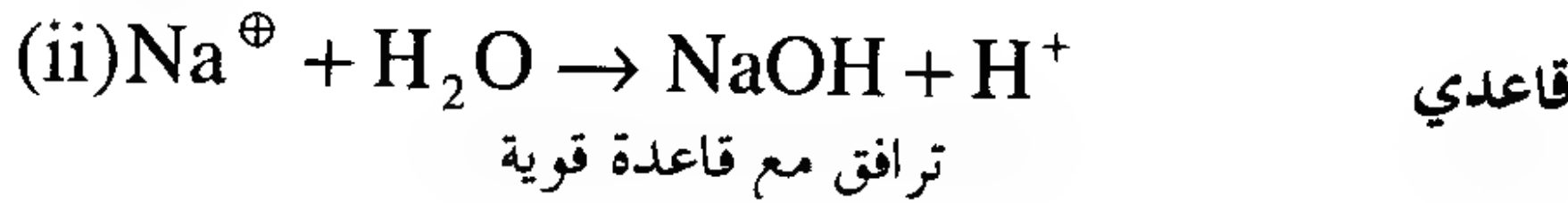
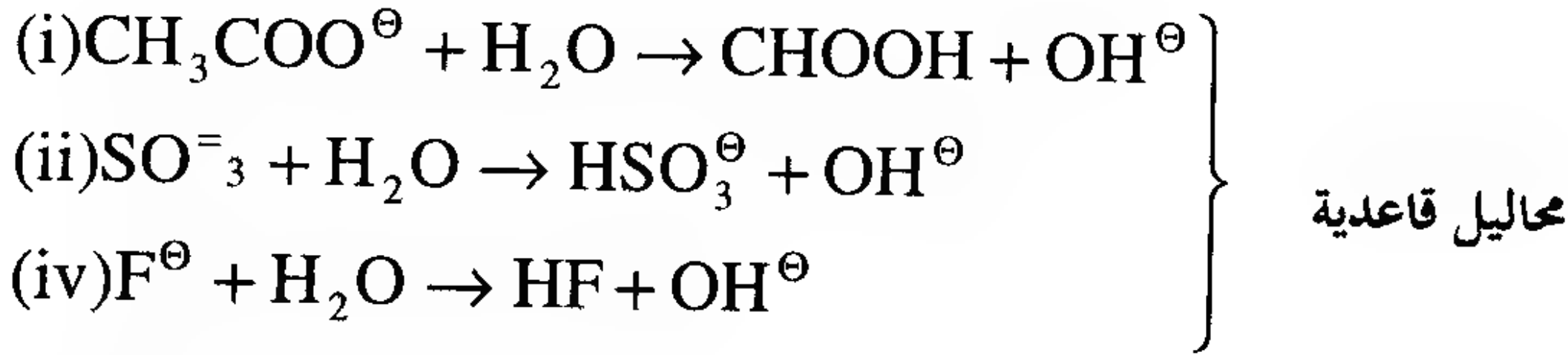
تركيز الحمض في محلول ما هو كمية أو عدد مولات الحمض الذائبة في كل 1.0 لتر من المحلول بينما قوة الحمض تحدد بمدى تأين الحمض في المحلول فالحمض القوي يتأين تماما بنسبة 100% بينما الحمض الضعيف يتأين بنسبة ضعيفة .

2- أي من المحاليل الآتية وتركيز كل منها (0.1M) يكون حمضيا أو قاعديا أو متعادلا ورتبها حسب زيادة pH ؟

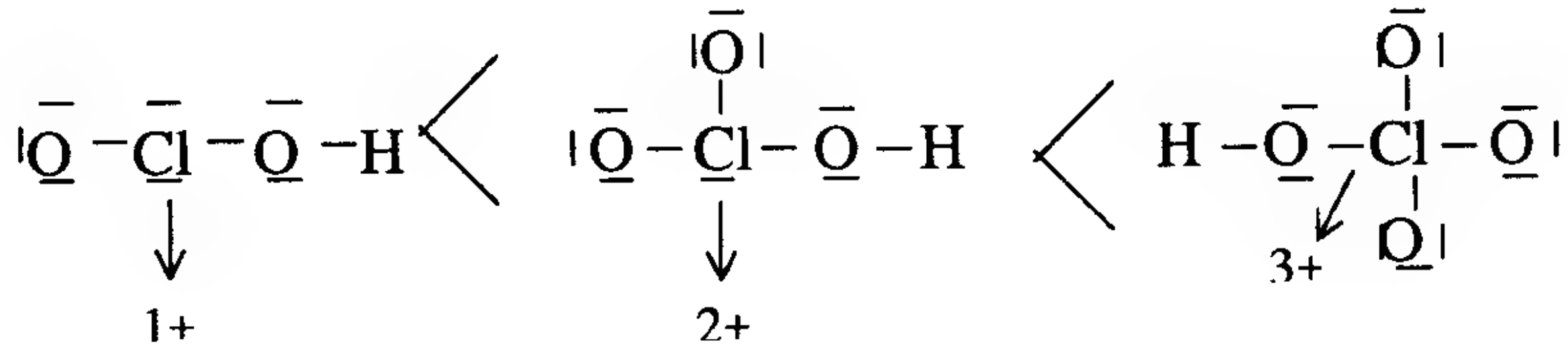
(i) NH_4Cl (ii) NH_3 (iii) NaCl (iv) NaOH (v) CH_3COOH (vi) HCl .

(ii) ترتيبها حسب زيادة pH $\rightarrow \text{NH}_3, \text{NaOH}$ (قاعدية) , NaCl (متعادل) , $\text{HCl}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{NH}_4\text{Cl}$ (حمضية)

3- أي من المحاليل الناتجة من تميؤ الأيونات الآتية يكون حمضا، قاعديا، متعادلا .
(i) $\text{CH}_3\text{COO}^\ominus$ (ii) Na^\oplus (iii) SO_3^\ominus (iv) F^\ominus (v) NH_4^\oplus



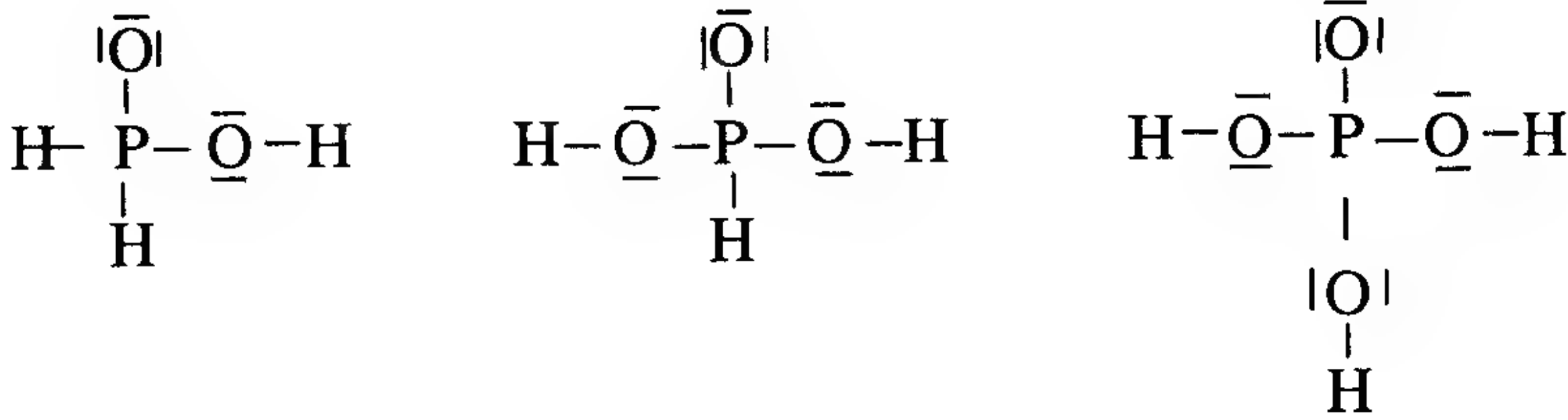
4-تتناقص قوة الأحماض HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 بينما يوجد اختلاف ضعيف جدا بين الأحماض H_3PO_2 , H_3PO_3 , H_3PO_4 .



تتناقص قوة هذه الأحماض لتتناقص الشحنة الموجبة على الذرة المركزية .

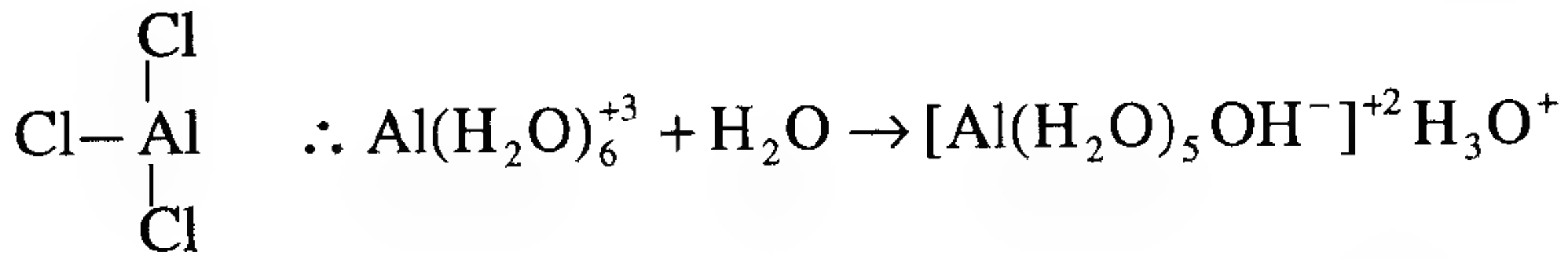
تزداد قوة الحمض بزيادة عدد ذرات الأكسجين الطرفية وذلك لأن ذرة الأكسجين أكثر سالبية من ذرة (Cl) فإن ذرات (O) الطرفية تسحب e^- من ذرة الكلور ومن ثم من الرابطة O-H وبذلك يسهل انفلات أو انطلاق H^+ وهي قوة مقياس الحمض .

بينما الأحماض الفسفورية الثلاثة .



كل منها يحتوي على ذرة (O) واحدة طرفية وبذلك يتساوى قوتهم .

5-هل محلول (AlCl_3) في الماء قاعدي، حمضي، متعادل ؟



∴ المحلول حمضي

6-احسب كتلة (HCl) اللامائي (الغازي) في 5سم³ من حمض HCl

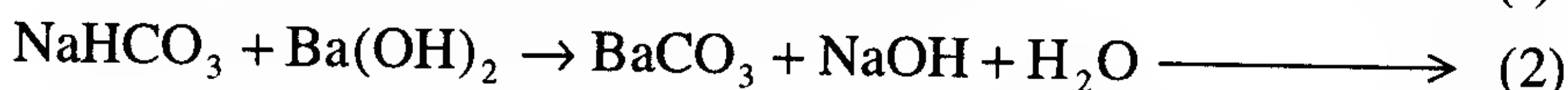
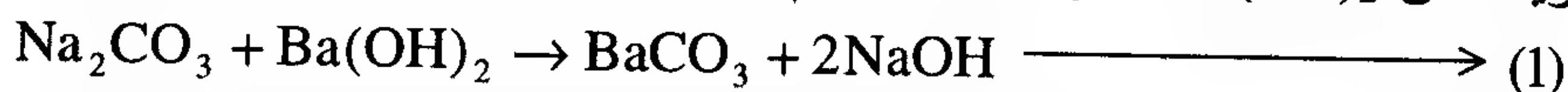
المركز (d=1.19gm/cc) ويحتوي على HCl بنسبة 37.23% وزنا .

كتلة 5سم³ من الحمض المركز = 5سم³ × 1.19 جم/سم³ = 5.95 جم
كتلة الحمض في 5.95 جم حمض مركز = $\frac{37.23 \times 5.95}{100} = 2.2152 = 2.22$ جم

7- خليط من بيكربونات الصوديوم (NaHCO₃)

وكربونات الصوديوم (Na₂CO₃) كتلته 1.0235 جم أذيت في الماء وتفاعل مع

زيادة من Ba(OH)₂ فتكون 2.1028 جم من BaCO₃ وفقا للمعادتين (1)، (2) .

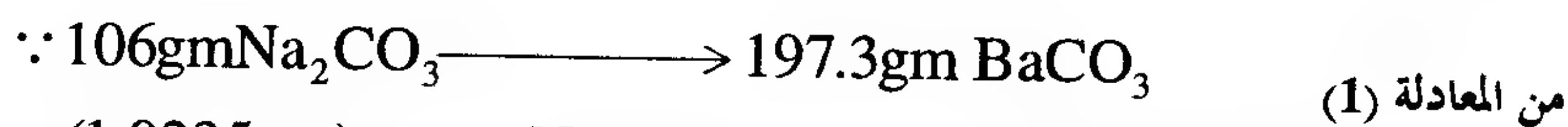


احسب كتلة كل من مكونات الخليط

الحل :

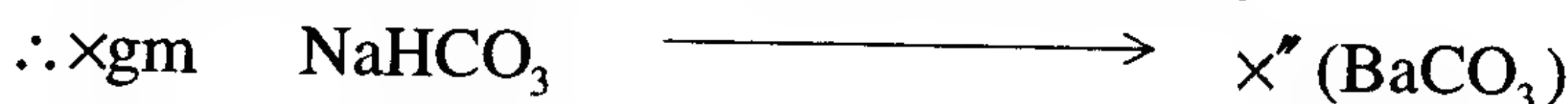
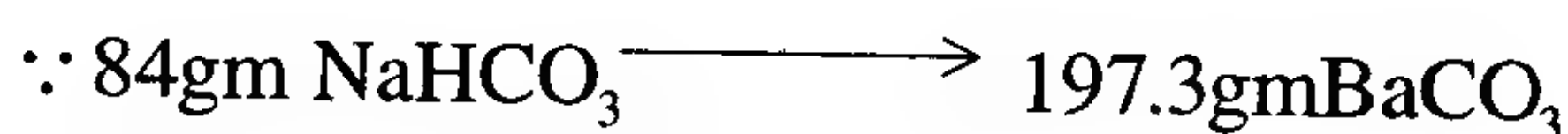
بفرض أن كتله NaHCO₃ = x gm ∴ كتلة (1.0235-x) gm

Na₂CO₃



$$x' (\text{BaCO}_3 / \text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{197.3(1.0235-x)}{106}$$

من المعادلة (2)



$$x'' (\text{BaCO}_3 / \text{NaHCO}_3) = \frac{197.3x}{84}$$

$$\frac{197.3x}{84} + \frac{197.3(1.0235-x)}{106} = 2.1028$$

$$106(197.3x) + 84 \times 197.3(1.0235-x) = 2.1028 \times 106 \times 84$$

$$20913.8x + 16962.67 - 16573.2x = 18723.33$$

$$4340.6x = 1760.66 \therefore x = \frac{1760.66}{4340.6} = 0.406\text{gm}$$

$$\therefore \text{wt NaHCO}_3 = 0.406\text{gm} \quad , \text{wt Na}_2\text{CO}_3 = 1.0235 - 0.4060 = 0.6175\text{gm}$$

طريقة أخرى

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = (1.0235 - x) \quad , \quad \text{NaHCO}_3 = x \text{ أيضا بفرض}$$

$$\frac{(1.0235 - x)}{106} = \text{عدد مولات } \text{Na}_2\text{CO}_3 \quad , \quad \frac{x}{84} = \text{عدد مولات } \text{NaHCO}_3 \therefore$$

من المعادلة (1)، (2) نرى أن 1.0 مول من NaHCO_3 ، Na_2CO_3 كلاً منهما ينتج 1.0 مول من BaCO_3 ومن ثم عدد مولات (BaCO_3) الناتج من

$$\frac{x}{84} = \text{NaHCO}_3$$

$$\frac{1.0235 - x}{106} = \text{عدد مولات } \text{BaCO}_3 \text{ الناتجة من } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

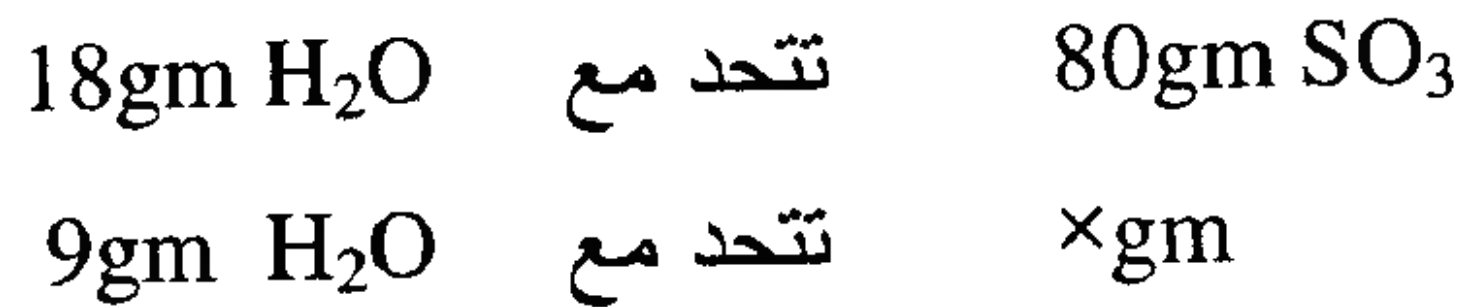
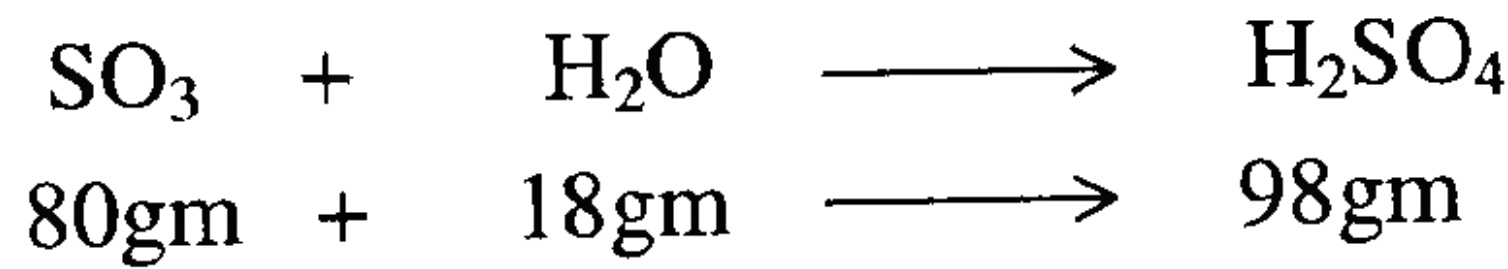
$$\frac{2.1028}{197.3} = \text{عدد مولات } \text{BaCO}_3 \text{ الكلية الناتجة}$$

$$\frac{1.0235 - x}{106} + \frac{x}{84} = \frac{2.1028}{197.3}$$

$$\text{wt}(\text{NaHCO}_3) = x = 0.4052 \text{ gm}$$

$$\therefore \text{wt}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.0235 - 0.4060 = 0.6175 \text{ gm}$$

8- احسب النسبة المئوية لـ SO_3 الحر في الأوليوم نسبة $\text{H}_2\text{SO}_4 = 109\%$ وهذا التركيز العالي لـ H_2SO_4 تفيد بأن 9 جم من الماء تتحد مع كل SO_3 الحر من الأوليوم (حمض كبريتك مركز SO_3) لتعطي مجموع 109 جم من H_2SO_4 .

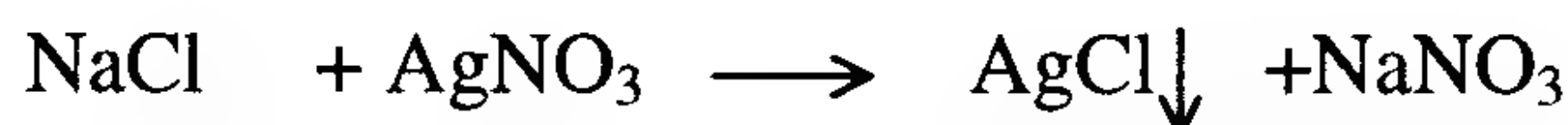


$$x (\% \text{ SO}_3 \text{ in oleum}) = \frac{9 \times 80}{18} = 40\%$$

أي أن 100 جم من الأوليوم تحتوي على 40 جم SO_3

9 - خليط من $\text{KCl} + \text{NaCl}$ كتلته 8.0 جم أذيب في الماء أضيف إلى المحلول زيادة من AgNO_3 فكانت كتله AgCl المترسبة 8.7052 جم احسب كتلة كل من KCl ، NaCl .

الحل : بفرض كتلة $\text{NaCl} = x \text{ gm}$ \therefore كتلة $\text{KCl} = (8.0 - x) \text{ gm}$.



$$58.5 \qquad 143.5$$

$$x \text{ gm} \qquad x'$$

$$x'(\text{wtAgCl} / \text{NaCl}) = \frac{143.5(x)}{58.5}$$



$$74.5 \qquad 143.5$$

$$(8-x) \qquad x''$$

$$x''(\text{wtAgCl} / \text{KCl}) = \frac{143.5(8-x)}{74.5}$$

$$\frac{143.5(x)}{58.5} + \frac{143.5(8-x)}{74.5} = 18.7052$$

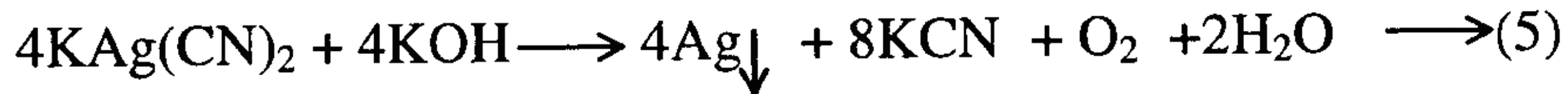
$$10690.75 (x) + 67158 \quad 8394.75(x) = 81521.94$$

$$\therefore 2296 (x) = 14363.94$$

$$\therefore x = \frac{14363.94}{2296} = 6.256 \rightarrow \text{كتلة NaCl} = 6.0256 \text{ gm}$$

$$\therefore \text{كتلة KCl} = 8.0 - x = 8.0 - 6.256 = 1.744 \text{ gm}$$

10- خليط من NaCl، NaBr كتلته 3.5084 جم عولج بكمية كافية من AgNO_3 لترسيب كل Cl^- ، Br^- على شكل AgCl ، AgBr عولج الراسب بإضافة KCN لتذويب الفضة وتكوين $\text{KAg}(\text{CN})_2$ وبالتحليل الكهربائي كانت كتلة الفضة المترسبة 5.5028 جم احسب كتلة كل من مكونات الخليط الأصلي



بالقسمة على (4) للمعادلة (6)



$$0.051014 = \frac{1\text{mole Ag}}{107.868\text{gm}} \times 5.5028\text{gm} = \text{Ag عدد مولات}$$

نفرض كتلة NaCl = x جم \therefore كتلة NaBr = (3.5084 - x) جم

$$\frac{(3.5084 - x)}{103} = \text{NaBr عدد مولات} , \frac{x}{58.5} = \text{NaCl عدد مولات}$$

$$0.051014 = \frac{x}{58.5} + \frac{3.5084 - x}{103}$$

$$0.051014 \times 58.5 \times 103 = 103x + 58.5(3.5084 - x)$$

$$307.385 = 103x + 205.24 - 58.5x$$

$$\therefore 102.144 = 4.55x$$

$$\therefore x = \frac{102.144}{4.55} = 2.295\text{gm} \quad \text{وهو كتلة NaCl}$$

$$\therefore \text{كتلة NaBr} = 3.5084 - 2.295 = 1.2134\text{gm}$$

الفصل الثامن

المحاليل

SOLUTIONS

مقدمة

سندرس في هذا الفصل كيفية تكوين المحاليل ، ومعرفة التغيرات التي تحدث عند إذابة مادة في أخرى ولا بد لنا في البداية من التعرف على المصطلحات المتداولة والتي تطبق على جميع المحاليل فكلمات : المذيب (solvent) ، والمذاب (solute) هما كلمتان من هذه المصطلحات وبشكل عام تدعى المادة الموجودة بكمية أكبر في المحلول "المذيب" ، وإلى جميع المواد الأخرى الموجودة في المحلول بالمواد المذابة، وفي المحاليل التي تحوي الماء، فيعد الماء المذيب دائماً . ليس من السهل دوماً تقدير أي من المواد الموجودة في المحلول هي المادة المذابة وأيها المذيبة ، ولقد جرت العادة بأن يطلق اسم المادة المذيبة على المادة التي تكون حالتها الفيزيائية مشابهة للحالة الفيزيائية للمحلول . وإذا كان لكلا المادتين نفس الحالة الفيزيائية التي للمحلول فإن المادة الأكثر كمية هي المادة المذيبة فالمحلول هو عبارة عن (نظام) system متجانس Homogeneous يحتوي على مادة موزعة بانتظام (المذاب) في وسط مادة أخرى (المذيب) وله نفس التركيب الكيميائي والخواص الفيزيائية في كل جزء من أجزائه ويمكن لهذه المادة المذابة أن تكون على شكل جزيئات أو أيونات . وغالباً ما يلزم أن نعبر عن نسبة المذاب والمذيب في محلول ما ، ويتم ذلك بتحديد تركيز (concentration) المذاب في الخليط ، ويمكن أن يذكر التركيز كمياً بعدة طرق مختلفة كما سنرى لاحقاً ، وتستخدم اصطلاحات مركز (concentrated) ومخفف (dilute) عندما نرغب بالتحدث كيفياً عن الكميات النسبية للمذيب والمذاب

نسمي المحلول الذي تذوب فيه أقصى كمية من المذاب ويحتوي على كمية زائدة منه (غير مذابة) "بالمحلول المشبع" (saturated solution) ، فإذا احتوى المحلول على كمية أقل من المذاب اللازمة للتشبع يوصف المحلول بأنه غير مشبع (unsaturated) وإذا حاولنا إذابة الكمية غير المذابة في المحلول المشبع بالتسخين والتقليب المستمر نحصل على محلول فوق التشبع (super saturation) .

تعرف ذائبية المذاب (Solubility) بأنها الكمية اللازمة للحصول على محلول مشبع في كمية معينة من المذيب عند درجة حرارة معينة فكما ذكرنا سابقاً ذائبية كلوريد الصوديوم في 100 cm^3 من الماء عند درجة 0°C هي 35.7 gm وتتغير ذائبية المذاب بتغير درجة الحرارة فنجدها 39.8 gm عند 100°C .

ليست هناك علاقة مطلقة بين تعبيرات مشبع وغير مشبع ومركز وغير مركز أو مخفف. فنجد مثلاً أن الحجر الجيري (CaCO_3) تسقط عليه مياه الأمطار ويبقى في حالة اتصال مع كمية من الماء حتى الاتزان بين الكمية المذابة وغير المذابة من كربونات الكالسيوم ويكون المحلول المشبع الناتج هو محلولاً مخففاً لأن كربونات الكالسيوم قليلة الذوبان في الماء فتثبت ذوبانيته يساوي 4.8×10^{-9} ويحتوي محلول كلوريد الفضة (AgCl) المشبع عند درجة حرارة 10°C على $8.9 \times 10^{-5} \text{ gm}$ في 100 cm^3 من الماء وهي كمية ضئيلة لأن كلوريد الفضة شحيح الذوبان في الماء ، بينما يلزم حوالي 500 gm من كلورات الليثيوم (LiClO_3) مادة سريعة الذوبان في الماء للحصول على محلول مشبع في 100 cm^3 من الماء عند درجة حرارة الغرفة 25°C . ولذلك فالمحلول الذي يحتوي على 400 gm من كلورات الليثيوم في 100 cm^3 من الماء محلول غير المشبع إلا أنه محلول مركز ولذلك فالمحلول المشبع قد يكون مخففاً والمحلول الغير مشبع يمكن أن يكون مركزاً.

غالباً ما يطلق على المادة الموجودة بنسبة أكبر في المحلول بأنها المذيب وعلى المادة الأخرى الموجودة في المحلول بالمذاب ويعتبر الماء دائماً مذيباً حتى ولو كان موجوداً بكمية صغيرة نسبياً فمثلاً يسمى محلول حمض الكبريتيك

($2\% \text{H}_2\text{O} \& 98\% \text{H}_2\text{SO}_4$) بحمض الكبريتيك المركز مما يعني أن الماء هو المذيب وحمض الكبريتيك هو المذاب. ومحلول من 50% كحول إيثيلي و 50% ماء فإننا نقصد أن الكحول الإيثيلي هو المذاب والماء هو المذيب ومحلول سكري يحتوي على 80% سكر & 20% ماء يكون الماء هو المذيب في هذا المحلول حيث الماء هو المكون الذي احتفظ بحالته الطبيعية بينما السكر اختلفت حالته الطبيعية.

كيفية عملية الذوبان

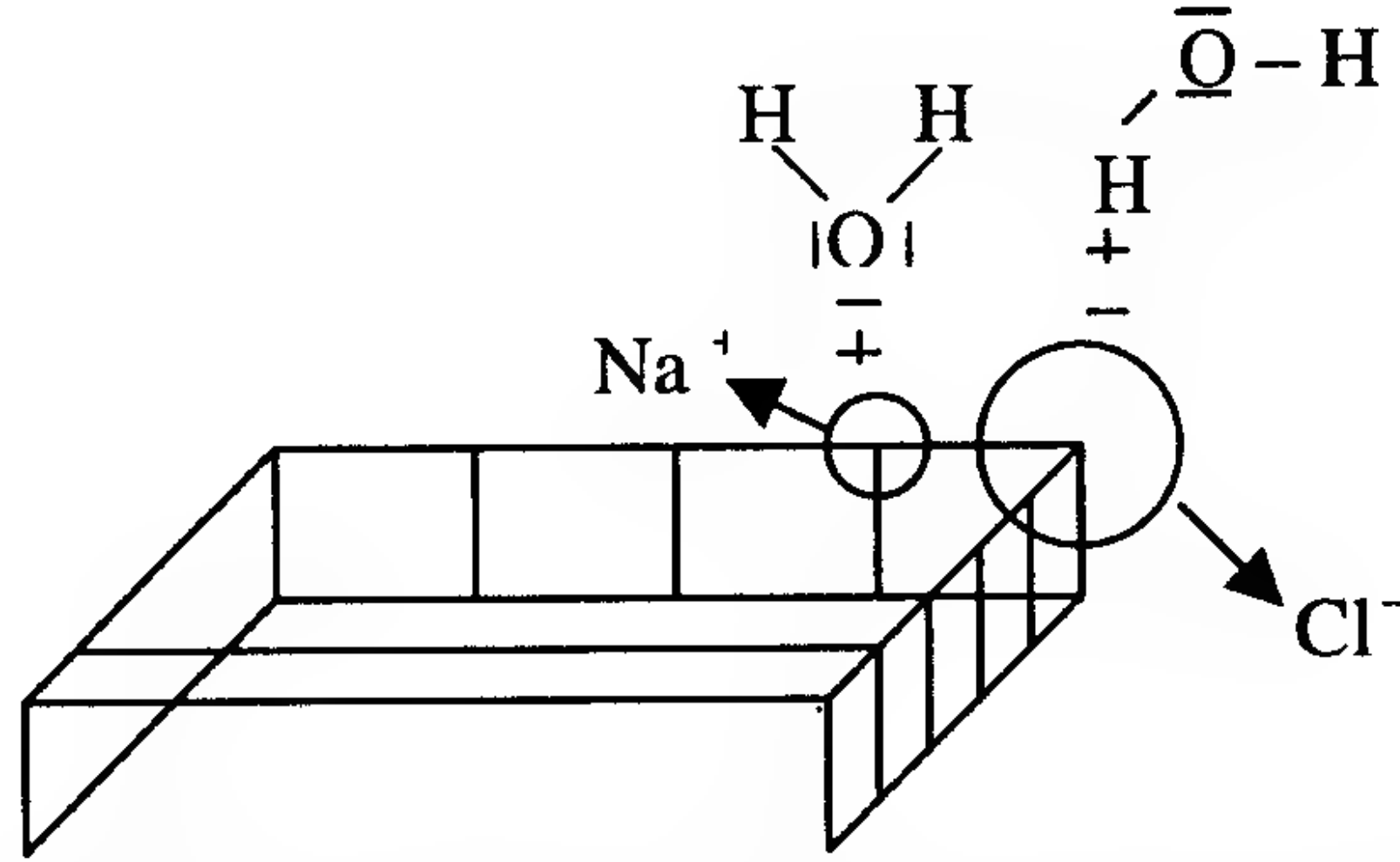
هناك عدة عوامل تدخل في عملية الذوبان أهمها هو القابلية للوصول إلى أقصى درجة من عدم الترتيب (Maximum disorder) بين المذاب والمذيب أي التجاذب بين جسيمات المذاب والمذيب للحصول على جسيمات متذبذبة أو متداوبة (Solvated particles) وعملية الذوبان هذه هي انجذاب جزيئات المذيب نحو جزيئات المذاب لتكوين محلول أو تجمع (Aggregate) فمثلاً:

(1) إذا خلطنا مذيبين قطبيين (Polar) هما الكحول الإيثيلي ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) والماء (H_2O) أو مذيبين غير قطبيين (Nonpolar) هما الهكسان (C_6H_{14}) والهيبتان (C_7H_{16}) وكثافتهما متقاربة فإن جزيئات كل من السائلين تنتشر عشوائياً بدون انتظام مكونة محلولاً متجانساً (أي من طبقة واحدة) ، يسمى المحلول في هذه الحالة ممتزجاً (Miscible) وتنتشر جزيئات السائلين بسرعة أكبر بارتفاع درجة الحرارة.

(2) بينما إذا خلطنا الزيت والماء فإن الخليط لا يمتزج مكوناً طبقتين منفصلتين حيث تتجذب جزيئات الماء (قطبية) لبعضها بالتربط الهيدروجيني (Hydrogen bonding) وتطرد الزيت للخارج ويبقى الزيت مكوناً طبقة عليا نظراً لكثافته الأقل بينما الماء مكوناً طبقة سفلى (كثافته أعلى) وفي هذه الحالة حيث السائلان غير قابلين للذوبان في بعضهما يقال إن محلولهما غير ممتزج (Immiscible) .

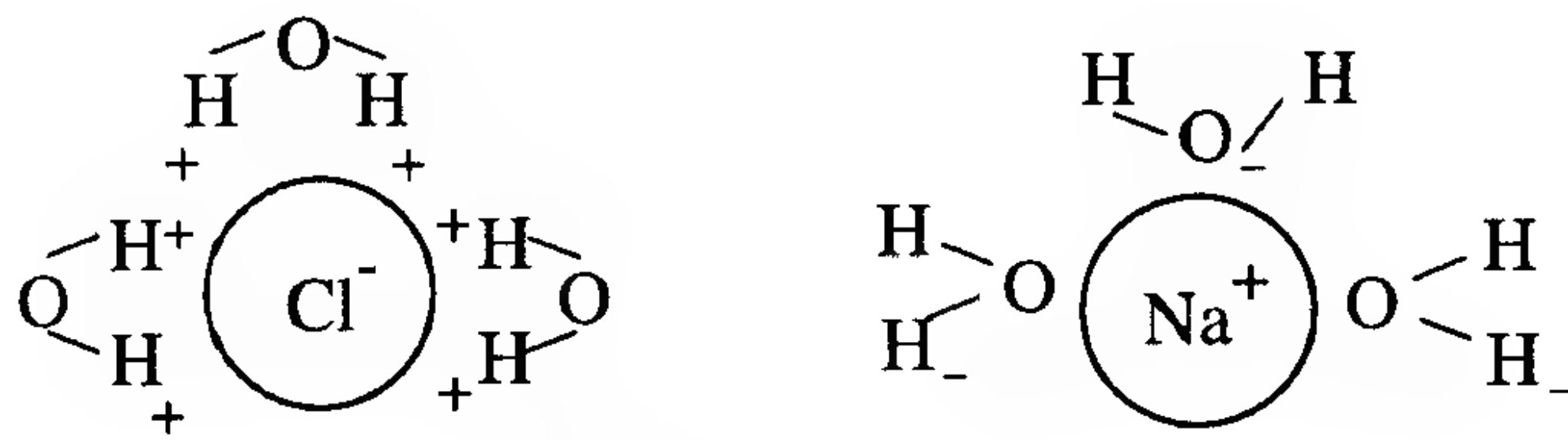
(A) ذوبان مادة قطبية في مذيب قطبي

إذا وضعنا بلورة من كلوريد الصوديوم في الماء فإن جزيئات الماء القطبية ترتب أو توجه (Orient) نفسها حول وجه البلورة كما هو مبين بالشكل (8-1) الذي يبين قوة التجاذب المؤثرة على ذوبان الملح في الماء



الشكل (8-1) يوضح تذاب بلورة من كلوريد الصوديوم في الماء

ولكن قوى التجاذب بين جزيئات الماء والأيونات السطحية للبلورة كبيرة جداً مما يجعل هذه الأيونات تترك مواقعها الثابتة في البلورة وتتحرك إلى مواقع أخرى بين جزيئات الماء كما هو مبين بالشكل (8-2) الذي يبين تذاب أيوني Na^+ & Cl^-

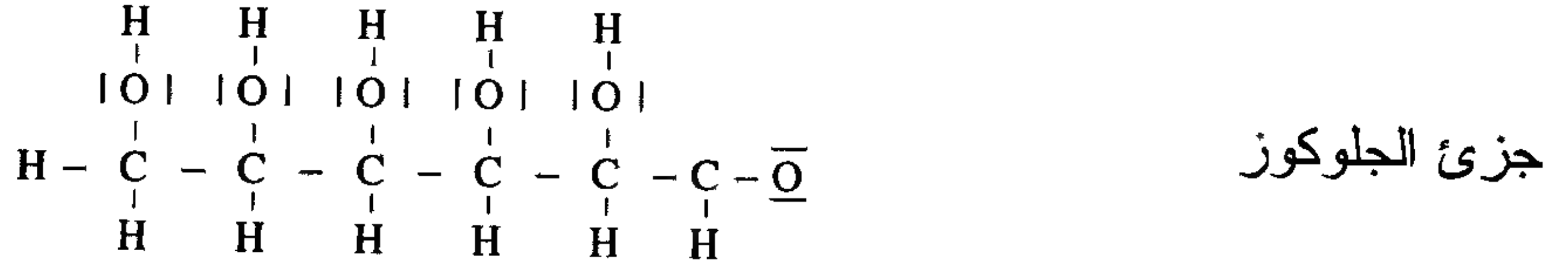


شكل (8-2)

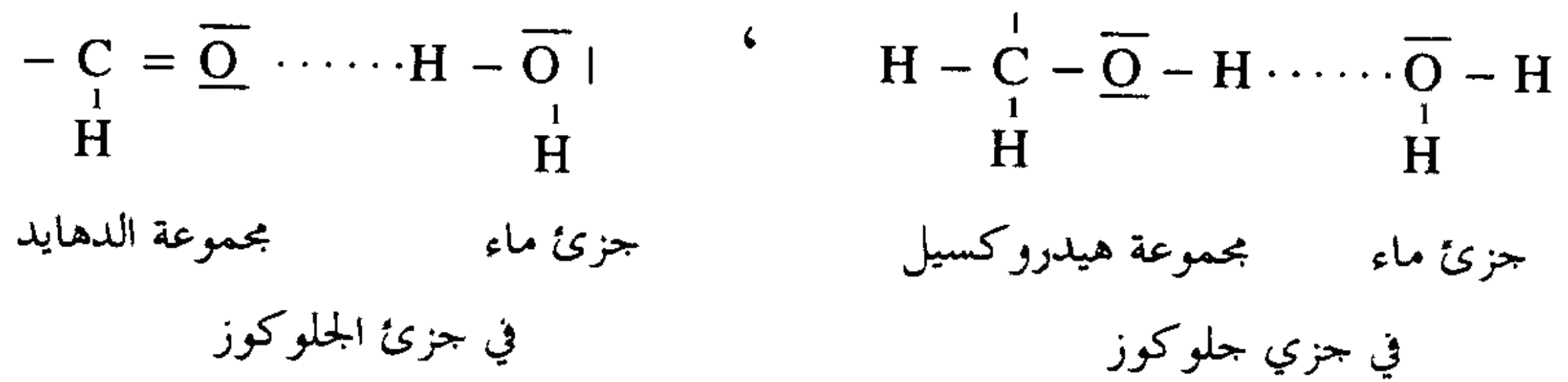
ونستطيع القول بأن كلاً من أيوني كلوريد الصوديوم تذيباً في الماء وفي هذه الحالة يقال إنه تميأ (Hydrated) أو عموماً لأي سائل قطبي نقول إنه تذيب (Solvated).

(B) ذوبان مادة تساهمية قطبية في مذيب قطبي

مثل ذوبان سكر الجلوكوز في الماء (H_2O) نجد أن كل مجموعة هيدروكسيد ($-OH$) وكل مجموعة إدهايد (CHO) في جزئ الجلوكوز ($C_6H_{12}O_6$) هي مواقع لقوى جذب قوية لجزيئات المذيب (الماء)



نجد أن جزيئات الماء ترتب أو تكيف نفسها حول سطح جزئ الجلوكوز بحيث إن النهايات الموجبة والسالبة لجزيئات الماء تجذب الجزء المخالف لها في الشحنة في جزئ الجلوكوز وفي الأخير يترك جزئ السكر سطح البلورة ويغوص في المحلول كجزئ متذيب (Aquated Molecule) ونقول إن جزيئات الجلوكوز والماء تجاذبا لبعضهما بالترابط الهيدروجيني كما هو مبين بالشكل (8-3)



شكل (8-3)

Water of Crystallization

ماء التبلر

نتيجة لقطبية الماء فإنه يذيب مركبات أيونية عديدة وذلك بسبب ما ذكرنا آنفاً تذيب أيونات المادة الأيونية (Hydration) والأيون المذاب هو تجمع لهذا الأيون وجزئ أو أكثر من الماء وفي المحلول يكون عدد جزيئات الماء المحيطة

بالأيونات عدد لانهائي ولكن عندما يتبخر المحلول فإن جزيئات الملح تتبلر (Crystallize) معها بعض جزيئات الماء تسمى ماء التبلر فمثلاً كلوريد النحاس وكلوريد المغنيسيوم عند تبلرهما من محلول مائي نجد صيغتهما على التوالي هي $\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ & $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ وبالمثل نجد كبريتات النحاس اللامائية (Unhydrous) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ تسمى (Copper sulphate pentahydrate) وأيضاً كلوريد الزنك لا مائي، (Zinc chloride hexohydrate) وغالباً لا يوجد فرق في المظهر بين الملح اللامائي والمتبلر إلا في حالة كبريتات النحاس اللامائية فهي بيضاء بينما المتبلرة زرقاء .

التميع (Eflloreceen)

في بعض الحالات يكون التجاذب بين المذاب وجزيئات الماء قوية بدرجة كافية تجعل المادة الصلبة (المذاب) تجذب جزيئات الماء (المذيب) من الهواء الجوي لتكوين محلول وتسمى هذه الظاهرة بالتميع (Eflloreceen). فمثلاً كلوريد الكالسيوم (CaCl_2) تتميع بسهولة خلال ساعات إذا تركت لامتصاص بخار الماء من الهواء ويطلق على هذا النوع من المواد ماصة للماء (Hydroscopic) مثل كلوريد الكالسيوم وجيل السيلكا (Silicagel) ويستخدمان كمجفف (Desicant) وأقوى هذه المجففات هو خامس أكسيد الفسفور (P_2O_5) أو (P_4O_{10}) وحمض الكبريتيك (H_2SO_4) حيث يستخدم في أبراج تجفيف الغازات.

فقد ماء التبلر (Deliquescence)

وعكس هذه الظاهرة هي فقد ماء التبلر (Deliquescence) فعندما تكون الرطوبة منخفضة والضغط منخفضاً فإن بلورات كبريتات النحاس الزرقاء ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) تفقد ماء تبلرها وتتحول إلى كبريتات نحاس لامائية عديمة اللون (CuSO_4) .

المواد غير القابلة للذوبان

يطلق على بعض المواد بأنها غير قابلة للذوبان من الناحية العملية ولو أنه ليست هناك مادة غير قابلة للذوبان في الماء (إلا الزجاج في الماء) إذا كانت كمية المادة المذابة في لتر من المذيب أقل من 0.1gm ونفضل أن نطلق عليها شحيحة الذوبان في الماء فالمواد الصلبة المرتبطة بروابط قوية يمكن أن نطلق عليها عملياً غير قابلة للذوبان مثل صخور السيلكا والبلاستيك والمعادن حيث تذوب فقط في معادن أخرى والجدول الآتي (8-1) يبين ذوبانية بعض الأيونات في الماء

جدول (8-1) ذوبانية بعض الأملاح في الماء

المركب	الذوبان
نترات NO_3^-	كلها تنوب
نيتريت NO_2^-	كلها تنوب ماعدا الفضة Ag^+
خلات CH_3COO^-	كلها تنوب ماعدا $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{B}^{+3}$
كلوريدات Cl^-	كلها تنوب ماعدا $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{Pb}^{+2}, \text{Cu}^+$
بروميدات Br^-	كلها تنوب ماعدا $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{Pb}^{+2}$
يوديدات I^-	كلها تنوب ماعدا $\text{Ag}^+, \text{Hg}^{+2}, \text{Pb}^{+2}, \text{B}^{+3}$
كبريتات SO_4^{-2}	كلها تنوب ماعدا $\text{Pb}^{+2}, \text{Ba}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Cu}^+$
كبريتيت SO_3^{-2}	كلها لا تنوب ماعدا $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$
كبريتيدات S^{-2}	كلها لا تنوب ماعدا $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ba}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ca}^{+2}$
فوسفات PO_4^{-3}	كلها لا تنوب ماعدا $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$
كربونات CO_3^{-2}	كلها لا تنوب ماعدا $[\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+]$
أوكسلات $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$	كلها لا تنوب ماعدا $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ca}^{+2}$
أكاسيد O^{-2}	كلها لا تنوب ماعدا $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$
هيدروكسيدات OH^-	كلها لا تنوب ماعدا $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ba}^{+2}, \text{Sr}^{+2}, \text{Ca}^{+2}$

(Types of Solutions)

أنواع المحاليل

تتقسم أنواع المحاليل إلى الأنواع الآتية

(1) محاليل سائلة

(2) محاليل صلبة

(3) محاليل غازية

(1) المحاليل السائلة (Liquid Solutions)

وتتقسم إلى الأنواع التالية

(i) هي محاليل ناتجة من إذابة مادة صلبة في مذيب سائل (مثل كلوريد الصوديوم والسكر في الماء).

(ii) محلول ناتج من إذابة مادة سائلة في مذيب سائل (مثل حمض الخليك المركز (Glacial Acetic acid) في الماء (5%) مكوناً الخل أو محلول جليكول الايثيلين

(Ethylene glycol) في الماء (محلول مقاوم للتجمد يستخدم في مبردات السيارات.

(iii) محلول ناتج من إذابة غاز في سائل مثل المشروبات الغازية التي تحتوي على غاز ثاني أكسيد الكربون (CO_2) ذائباً في المشروب.

(Solid Solutions)

(2) محاليل صلبة

وهي محاليل تنتج عند إذابة مادة صلبة في مادة صلبة أخرى مكونة سبيكة (Alloy) وهو خليط من الفلزات أو خليط معدني (Amalgam) وهذه المحاليل نوعان:

(i) محلول صلب إحلائي (Substitutional solid solution) حيث

يتم تكوين هذا المحلول بأن نأخذ ذرة أو جزئ أو أيون لمادة ما مكان جسيمات مادة أخرى في الشبكة البلورية لها وكأمثلة لذلك :-

1. النحاس الأصفر (Brass) وهو خليط من الزنك والنحاس ويتكون من (Cu =60-82% و Zn=18-40%) .

2. البرونز (Bronze) ويتكون من (Sn=1-18%، Cu=70-95% ، Zn=1-25%

3. البرونز الألوميني Aluminum bronze ويتكون من $\text{Cu}=90-98\%$ ، $\text{Al}=2-10\%$ مكوناً مركباً أقوى من المعدنيين .
4. الفضة الألمانية (German silver) وتتكون من $\text{Cu}=50-60\%$ ، $\text{Zn}=20\%$ ، $\text{Ni}=20-25\%$.
5. نيكل النقود المعدنية (Nickel coins) ويتكون من $\text{Cu}75\%$ ، $\text{Ni}=25\%$ ويدخل النحاس أيضاً كثيراً في السبائك الأخرى مع الذهب والفضة لتكوين مجوهرات الذهب والفضة والنقود الذهبية والفضية .
- تستخدم سبيكة من (Amalgam) القصدير والفضة والذهب في عمليات حشو وتلبس الأسنان .
- ونظراً لصعوبة التعامل مع الصوديوم والبوتاسيوم كعناصر حيث ينصهر الصوديوم عند درجة 98°C والبوتاسيوم عند 63°C فإنها تستخدم كسبائك وتتكون من $\text{Na}=40-90\%$ وهي سائلة في درجة الحرارة العادية وتمثل طريقة ممتازة ومريحة لاستخدامات الصوديوم والبوتاسيوم وتستخدم هذه السبيكة السائلة كوسط ناقل للحرارة نظراً لانخفاض كثافتها ولزوجتها وتوصيلها الحراري العالي .

(ii) محلول صلب خلالي (Interstitial solid solution) حيث يتم تكوين هذا النوع من المحلول بوضع ذرات مادة ما بين الذرات الشبكية لمادة أخرى ومثال على ذلك كربيد التنجستن وهي مادة شديدة الصلابة تستخدم لقطع المعادن.

تأثير درجة الحرارة على الذوبانية

يرتبط التغير في الذوبانية بتغير درجة الحرارة ارتباطاً وثيقاً بدرجة ذوبان المادة . فحرارة الذوبان هي الحرارة المنبعثة عندما يذوب مذاب ليكون المحلول المشبع ويمكن كتابتها بأنها تلك الحرارة التي تصاحب العملية التالية

حرارة + محلولاً مشبعاً \longrightarrow مذيب + مذاب

ويمكن لحرارة الذوبان كما حدث تجريبياً أن تكون كمية موجبة (+ve) وحينئذ تكون قد أعطت حرارة للوسط المحيط أو يمكن أن تكون كمية سالبة (-ve) وحينئذ تكون قد امتصت حرارة من الوسط المحيط وتكون حرارة الذوبان مرتبطة بالتغير في المحتوى الحراري للنظام . ويعتمد ما إذا كانت حرارة الذوبان تكون موجبة أو سالبة على طبيعة المذاب والمذيب . فعندما تذاب أجسام صلبة في الماء فإن حرارة الذوبان تعتمد على المقدار النسبي للطاقتين الطاقة اللازمة لكسر التركيب الصلب والطاقة المتحررة عند إماهة (تميؤ) الجسيمات . فإذا لزمّت حرارة سوف تؤخذ (تفاعل ماص للحرارة ، حرارة ذوبان سالبة ، ΔH موجبة) وبالعكس إذا لزمّت حرارة لكسر بلورة المذاب أقل من المتحررة عندما تتعامل جسيمات المذاب الناتجة مع المذيب فإن حرارة سوف تتبع (ذوبان طارد للحرارة ، حرارة ذوبان موجبة ΔH ، سالبة) .

والجدول التالي (2-8) يوضح تأثير زيادة درجة الحرارة على الذائبية لبعض الأملاح في الماء كذلك يوضح حرارة الذوبان عند درجة حرارة 25°C بالجول/مول.

جدول (2-8)

الذوبانية لملح (جرام / 100 جرام ماء)

درجة الحرارة °C	KCl	NaCl	NH ₄ Cl	Li ₂ SO ₄	Ca(OH) ₂
0	27.6	35.7	29.4	35.3	0.185
10	31.0	35.8	33.3	35.0	0.176
20	34.0	36.0	37.2	34.2	0.165
40	40.0	36.6	45.8	32.7	0.141
60	45.5	37.3	55.2	31.5	0.116
80	51.1	38.4	65.6	30.7	0.094
100	56.7	39.8	77.3	29.9	0.077
حرارة الذوبان عند 25 °C J / mole					
	984	222	844	-1720	-927

من البيانات الموضحة بالجدول (2-8) نلاحظ أن ذوبانية كل من كلوريد البوتاسيوم (KCl) وكلوريد الصوديوم (NaCl) وكلوريد الأمونيوم (NH₄Cl) في الماء تزداد بزيادة درجة الحرارة وهذه الحقيقة نلاحظها مع المركبات الأيونية حيث إن مثل هذه التفاعلات ماصة للحرارة لأن زيادة الحرارة تؤدي إلى إعطاء طاقة أكثر للتغلب على الطاقة الشبكية أو القوة بين الجزيئات للمذيب - قوة الجزيئات للمذاب وعلى العكس للمركبات الطاردة للحرارة زيادة درجة الحرارة يؤدي إلى نقص في ذوبانيتها ولكن هناك شذوذ عن هذه القاعدة لبعض الأملاح ومن الضروري أن يتم تعيين درجة ذوبانيتها معملياً عند درجات حرارة مختلفة .

تأثير الضغط على الذوبانية

ذوبانية المواد السائلة والصلبة في مذيب سائل لا تتأثر بالضغط ولكن المواد الغازية المذابة في سوائل تتأثر بالضغط . ووجد أن ذوبانية أي غاز في سائل تتناسب طردياً مع الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول وهذه حقيقة حيث إن هنالك أتراناً ديناميكي بزيادة عدد جسيمات الغاز فوق المحلول سوف يزيد من عدد الجسيمات التي تذوب في المحلول الذي بدوره يؤدي إلى زيادة الذوبانية .

والعلاقة بين الذوبانية والضغط يعبر عنها بقانون هنري (Henry's law) ويعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\text{ضغط الغاز} \times k = \text{ذوبانية الغاز}$$

حيث k مقدار ثابت عند درجة حرارة غاز ومذيب . وعندما تكون الذوبانية بوحدة 100gm H₂O/gm ووحدة الضغط (torr) ثابت هنري (k) له وحدات gm/100gmH₂O / torr والجدول التالي (3-8) يوضح هذه العلاقة لذوبانية غاز الأكسجين في الماء .

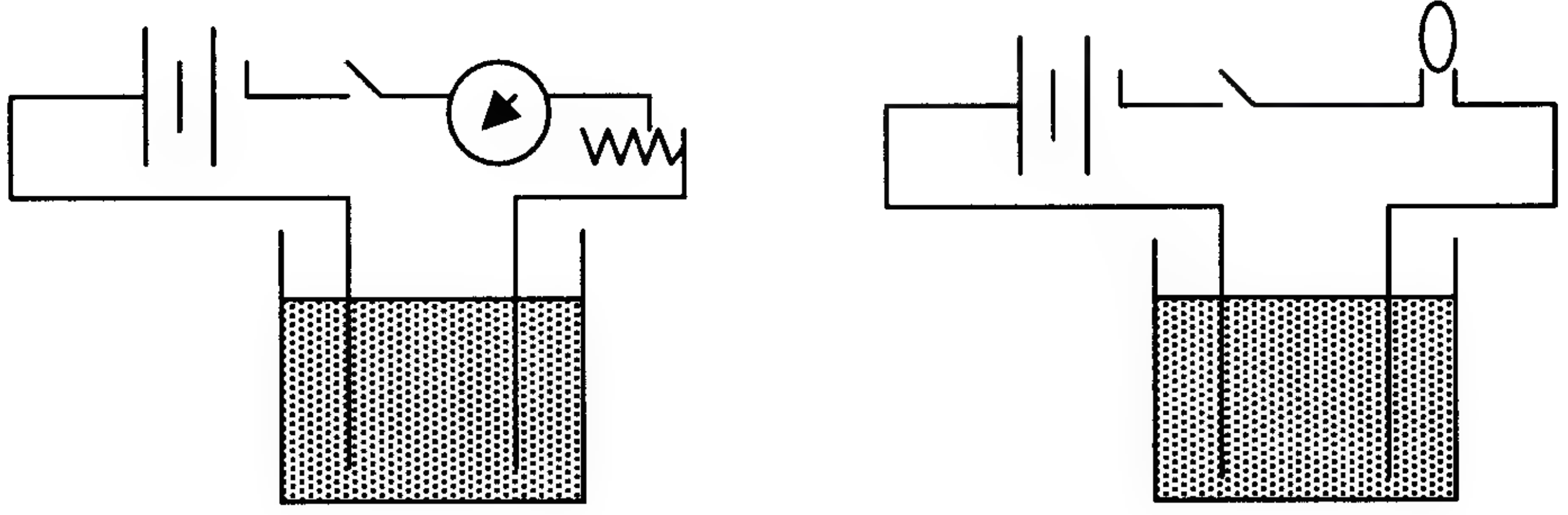
جدول (3-8)

ضغط الأكسجين torr	الذوبانية gm /100gm H ₂ O	K ثابت هنري Gm/100gm H ₂ O /torr
175	0.00095	5.4×10^{-6}
300	0.00160	5.33×10^{-6}
414	0.00220	5.31×10^{-6}
610	0.00325	5.33×10^{-6}
760	0.00408	5.37×10^{-6}

بمعلومية قيمة ثابت هنري (k) لأي غاز وضغط هذا الغاز فوق المحلول يمكن حساب ذوبانية هذا الغاز . وكمثال طريقة تعبئة المشروبات في زجاجات فإن الضغط الناتج عن غاز ثاني أكسيد الكربون في الزجاجاة المسدودة بإحكام يكون عالياً إلى حد ما . ويكون تركيز (CO₂) الجزئي في ضغط الغاز وعندما نفتح الزجاجاة فإن ضغط (CO₂) يهبط إذ تتلاشى ذوبانيته حيث تتكون فقاعات ثاني أكسيد الكربون وتهرب من المشروب .

المركبات الإلكتروليتية واللاإلكتروليتية (Electrolytes and Nonelectrolytes)

كما قسمنا المركبات إلى مركبات تساهمية وأيونية فيمكن تقسم هذه المواد إلى قسمين إلكتروليتية واللاإلكتروليتية والمركبات الالكتروليتيية هي المركبات التي توصل محلولها أو مصهورها التيار الكهربائي والمركبات التي لا توصل محلولها أو مصهورها التيار الكهربائي هي مركبات لاإلكتروليتية ويمكن التفرقة بين هذين النوعين من المركبات بغمس جهاز التوصيل الكهربائي في محلول أو مصهور المادة كما في الشكل (4-8)



الشكل (4-8)

فإذا وضعنا في جهاز التوصيل ماء نقياً نجد الماء غير موصل للكهرباء فهو مادة لالكتروليتيّة وإذا وضعنا محلولاً لكلوريد الهيدروجين أو كلوريد الصوديوم أو نترات الصوديوم أو هيدروكسيد الصوديوم نجد أن هذه المحاليل توصل التيار الكهربائي إذاً فهي مواد الكتروليتية. وإذا وضعنا محلولاً للسكر أو الكحول الايثيلي أو الجلسرين نجد أن هذه المحاليل لا توصل التيار الكهربائي فهي مواد لالكتروليتيّة ولذلك نستطيع القول إن كل المركبات الذائبة في الماء هي مواد الكتروليتية بينما هناك مواد تساهمية تذوب في الماء بعضها الكتروليتي وبعضها لالكتروليتي .

وبناء عليه يمكن تقسيم المواد والمركبات إلى مواد موصلة للتيار الكهربائي وهي المواد والمركبات الأيونية فالمواد التساهمية القطبية والمركبات الأيونية تتكون من أيونات حتى في حالتها الصلبة ولكن عندما تذوب هذه المركبات أو تتصهر فإن أيونات هذه المركبات تكون حرة في الانتقال إلى مصعد (Anode) أو مهبط (Cathode) ولذلك فكل المركبات الأيونية في محاليلها هي مواد الكتروليتية قوية (Strong electrolyte) والمركبات التساهمية القطبية كجزيئات هي جسيمات متعادلة كهربائياً ولذلك فهي في أحسن حالتها مركبات ضعيفة التوصيل الكهربائي فهي مواد الكتروليتية مثل كلوريد الهيدروجين السائل النقي، الماء النقي ، الأمونيا ، حمض الخليك ومعظم المركبات العضوية بينما محاليل هذه المركبات في الماء فهي

موصلة للتيار الكهربائي ومن جهة أخرى إذا أذيت هذه المركبات النقية في البنزين (مذيب غير قطبي) فإن محاليلها لا توصل التيار الكهربائي .
كيف توصل المحاليل التيار الكهربائي هذا ما سنبحثه في باب الكيمياء الكهربائية (Electrochemistry) .

1- طرق التعبير عن التركيز : Methods of Expression Concentration

1-1 - النسبة المئوية الوزنية : Percent by weight

يعبر عن النسبة المئوية الوزنية لمادة ما في خليط أو مزيج بأنها عدد جرامات المادة المذابة في 100 جرام من الخليط أو المزيج (محلول أو مادة صلبة) وقد شاع استخدام هذا التعبير لكونه لا يتعلق بدرجة الحرارة . مثال : إن محلول 10% من حمض الكبريتيك يعني أن هذا المحلول يحوي 10 جرام من حمض الكبريتيك و 90 جرام من المذيب (الماء مثلا) ولتحضير محلول 5% من كلوريد الصوديوم يلزم إذابة 5 جرامات من NaCl في 95 جرام من الماء ويغذو وزن المحلول مساويا إلى 100 جرام .

يرمز لهذه النسبة (wt.%) أو % (w/w) أي أنها نسبة وزن إلى وزن ونعبر عنها كمايلي :

$$\text{wt \%} = \frac{w_i}{w_t} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

w_i = كتلة المادة المذابة (i) في المحلول ذو الكتلة الاجمالية (w_t) .

وفي بعض التطبيقات العملية يعبر عن التركيز الوزني المئوي بطريقة استخدام التعبير ($\frac{\text{وزن}}{\text{حجم}}$) لأن وحداته لا تختصر ويشاع استخدامه في التطبيقات الطبية (التحليل الطبي) حيث ينسب وزن المادة المقصودة إلى 100 ml من المحلول أو لتر منه والوزن يعبر عنه بالجرام أو بالميلجرام (mg) أو بالميكرو جرام ($1\mu\text{g} = 10^{-6} \text{ gm}$) ويرمز له (w / v) .

مثال : محلول الجلوكوز (w/v) 5 % يعني أنه يوجد 5 جرام من الجلوكوز في كل 100 ml من المحلول أو (5000 mg) ميلجرام من الجلوكوز في 100 مل من المحلول .

2-1- الكسر الوزني w_i : Weight fraction

يتحدد بالنسبة بين كتلة المادة (i) w_i إلى كتلة المحلول الذي يحوي k مادة ونعبر عن ذلك كمايلي :

$$w_i = \frac{w_i}{w_1 + w_2 + \dots + w_k} \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$w_i \% = w_i \times 100 \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث w_1, w_2, \dots, w_k تمثل أوزان المواد المكونة للمحلول (أو خليط صلب) معبراً عنها بالجرامات أو بالكيلوجرامات أو بأي وحدة كتليه أخرى .

3-1- النسبة المئوية الحجمية vol \% : percent volume

إذا كان المحلول مكوناً من مزيج سائلين (أو أكثر) ويشكلان محلولاً متجانساً فمن المؤلف أن نعبر عن تركيز إحدى مواد المزيج كنسبة مئوية حجمية ويرمز لها (vol \%) أو (v/v) أي حجم إلى حجم .

$$\text{vol \%} = \frac{V_i}{V_1 + V_2 + \dots + V_k} \times 100 \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث V_i حجم المادة (i) في المزيج ، أو (V_1, V_2, \dots, V_k) هي مجموع أحجام جميع المواد المكونة للمحلول .

مثال : محلول يحوي (12 % by vol) من الايثانول يعني ذلك أن كل 100 ml من هذا المحلول يحتوي 12 ml من الايثانول و 88 ml من الماء . وننبه هنا إلى أن عملية مزج السوائل القطبية لا تخضع لقوانين الحالة المثالية لأن قوى التأثير المتبادلة بين جزيئات مختلف المواد تلعب دوراً مهماً في تحديد الحجم النهائي حيث تترافق عملية المزج عادة بتغير في الحجم (V) يحدث أثناء المزج ، فإذا

مزجنا 15 ml من الايتانول مع 85 ml من الماء فلن يكون الحجم النهائي 100 ml بل أقل من ذلك بقليل ، وهذا مايتوجب أخذه في الحسبان عند إجراء قياسات دقيقة *

4-1- الكسر الحجمي ϕ_i : The volume fraction :

ويعبر عنه بنسبة حجم المادة (i) في الخليط (أو المزيج) إلى مجموع أحجام المواد المكونة للمادة :

$$\phi_i = \frac{v_i}{v_1 + v_2 + \dots + v_k} \quad \dots\dots\dots (5)$$

v_i = حجم المادة المقصودة (i) في الخليط ، و $v_1, v_2 \dots v_k$ هي مجموع أحجام المواد المكونة للخليط .

وتستخدم هذه العلاقة في حساب الكسر الحجمي لأجل السوائل والغازات .

5-1- الكسر المولي x_i : The mole fraction :

الكسر المولي هو النسبة بين عدد مولات (n_i) للمادة (i) إلى عدد المولات الكلي (n_t) المكونة للمحلول أو الخليط ونعبر عن ذلك كمايلي :

$$x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_k} = \frac{n_i}{n_t} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$x_i \% \text{ (المول المئوي)} = x_i \times 100$$

ودائماً الكسر المولي للمذاب + الكسر المولي للمذيب = 1.0

وتستخدم هذه العلاقة في السوائل والغازات والمواد الصلبة على حد سواء .

* لمزيد من التفاصيل حول هذا الموضوع راجع كتاب :

.Robert A . ALBERTY , Physical chemistry , 7 th , ed. (1987)

6-1- التركيز المولالي m : molal concentration

وهي طريقة أخرى للتعبير عن التركيز ونعرفها كمايلي : التركيز المولالي هو "عدد مولات المادة المذابة في 1000 جرام من المادة المذيبة " ونوضح هنا أن مولات المادة المذابة يتم وضعها في وعاء يحوي 1000 جرام من المادة المذيبة ، والمحلول الناتج هكذا يعبر تماماً عن التركيز المولالي m .
(انتبه إلى الفرق بين التركيز المولالي والتركيز المولاري) .

$$(7) \dots\dots\dots \text{التركيز المولالي } m = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}$$

7-1- التركيز المولاري M : Molar concentration

التركيز المولاري هو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول ويعبر عنه بوحدة (مول / لتر) ونوضح هنا أن عدد المولات من المادة المذابة تذاب في أقل كمية من المذيب في دورق حجمي قياسي (volumetric flask) سعة لتر واحد بإضافة المزيد من الماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق الحجمي القياسي (يجب أن يكون أسفل التقعر لسطح الماء ملاصقا للعلامة على عنق الدورق) . ونعبر عن ذلك كما يلي :

$$(8) \dots\dots\dots \text{التركيز المولاري } M = \frac{\text{عدد مولات المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

مثال : لتحضير محلول سكري تركيزه (1 مول / لتر) أي (1 مولاري) نضع في دورق حجمي قياسي سعة 1 لتر 342 جرام من السكر (سكر الطعام) الجاف ثم نضيف كمية مناسبة من الماء ونرج بشدة حتى تمام الذوبان ، وبعد ذلك نكمل الحجم إلى لتر بإضافة مايلزم من الماء المقطر حتى العلامة الموجودة على عنق الدورق (على افتراض أن درجة حرارة المحلول وغرفة المعمل هي حوالي 20 °C) .

8-1- العيارية N : Normality

عيارية المحلول هي عبارة عن "عدد الأوزان المكافئة من المادة المذابة في لتر من المحلول" ويختلف هذا المفهوم بحسب طبيعة التفاعل ، ولسوف نميز بين صنفين أساسيين من التفاعلات هما : تفاعلات (الأكسدة - الاختزال) وتفاعلات (حمض - قاعدة) . ولهذا لابد لنا من أن نعرف مفهوم المكافئ (Equivalent) ، والوزن المكافئ (Equivalent weight) .

1-8-1- المكافئ : إنه مقدار كيميائي لكمية المادة ويرمز له اختصاراً eq. وان التعريف الدقيق للمكافئ يعتمد على نوع التفاعل (حمض - قاعدة ، أم أكسدة - اختزال) ، ولكن المكافئ في هذين النوعين من التفاعلات يعرف بنفس الطريقة وهي :

" تتفاعل المواد فيما بينها بنسبة مكافئ إلى مكافئ أي بنسبة (1:1) مكافئ من كل مادة" ، وهذا التعريف هو المفتاح الأساسي الذي تبنى عليه الحسابات الكمية في التفاعلات ، فإذا تفاعلت مادة A مع أخرى B نقول :

(9) 1 مكافئ من المادة A يتفاعل مع 1 مكافئ من المادة B بالضبط

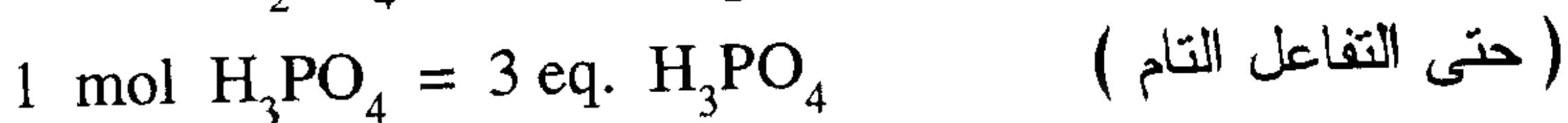
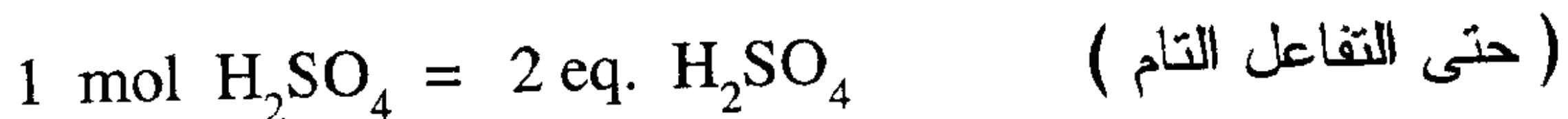
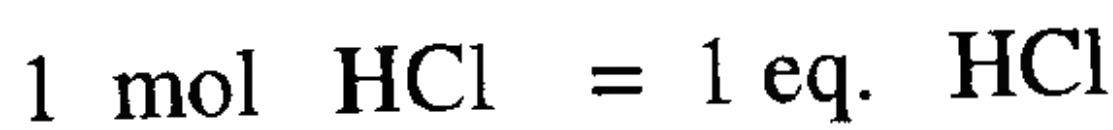
(أ) من أجل تفاعل (حمض - قاعدة) : نوضح مفهوم المكافئ كمايلي :

- إن 1 مكافئ من حمض ما هو كمية الحمض التي تطلق 1 مول من أيونات الهيدروجين H^+ .

- إن 1 مكافئ من قاعدة ما هو كمية القاعدة التي تطلق 1 مول من أيونات الهيدروكسيل OH^- .

توجد علاقة بسيطة بين (المول) والمكافئ لحمض ما ، ونقول : إن عدد المكافئات في 1 مول من حمض ما يساوي عدد البروتونات H^+ التي تتعادل عندما يتفاعل 1 مول من الحمض (ينطبق هذا تماماً على القاعدة كذلك) .

ونذكر على سبيل المثال الحموض HCl و H_2SO_4 و H_3PO_4 حيث نجد من أجلها أن :



ومن أجل القاعدة نذكر : Na OH , Ca (OH)_2 , Al(OH)_3 حيث نجد :

$$1 \text{ mol NaOH} = 1 \text{ eq. NaOH}$$
$$1 \text{ mol Ca (OH)}_2 = 2 \text{ eq. Ca (OH)}_2 \quad (\text{حتى التفاعل التام})$$
$$1 \text{ mol Al(OH)}_3 = 3 \text{ eq. Al (OH)}_3 \quad (\text{حتى التفاعل التام})$$

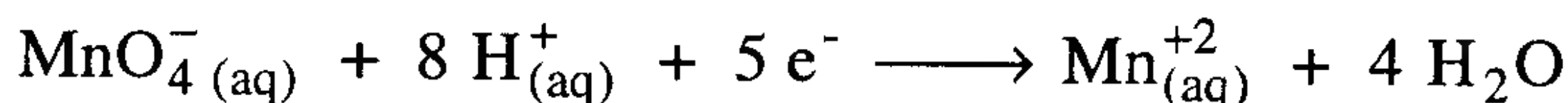
ب- من أجل تفاعل (أكسدة - اختزال) : فإن تعريف المكافئ يستند إلى أن عدد الإلكترونات التي تفقدها مادة ما يجب أن يساوي عدد الإلكترونات التي تكسبها المادة الأخرى . وعلى هذا نقول :

(10) عدد مكافئات المادة المؤكسدة = عدد مكافئات المادة المختزلة

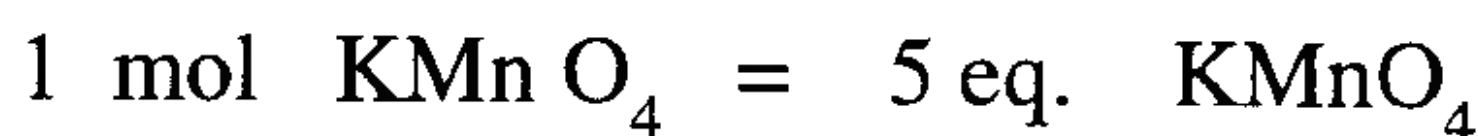
ونوضح هذا المفهوم الأساسي بالقول :

من أجل مادة تشترك بتفاعل (أكسدة - اختزال) يعرف المكافئ بأنه : كمية المادة التي إما أن تكتسب أو تفقد 1 مول من الإلكترونات .

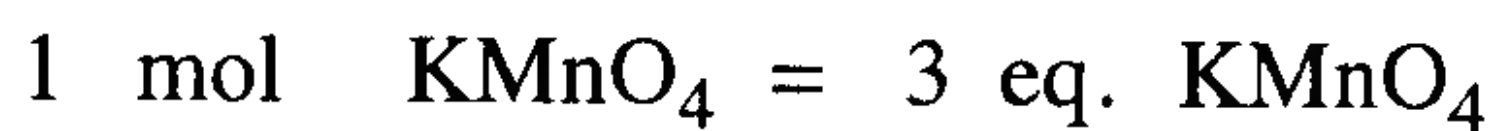
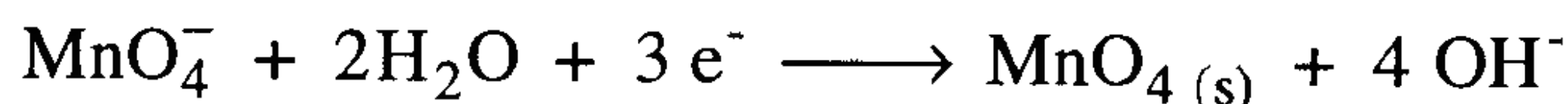
ولتوضيح كيفية حساب عدد المكافئات في 1 مول من المادة نذكر الأمثلة التالية:



في هذا التفاعل كل 1 مول من MnO_4^- تكتسب 5 إلكترونات ولذلك نجد :



وعندما يتم اختزال أيون البرمنجنات في وسط متعادل أو قليل القاعدية فإن التفاعل يكون كما يلي :



2-8-1- الوزن المكافئ : eq-wt. Equivalent weight

"الوزن المكافئ ببساطة هو وزن 1 مكافئ من المادة" ولحساب قيمته من أجل مادة ما يلزم معرفة وزن الصيغة (formula weight) للمركب وعدد المكافئات في المول الواحد .

بقي أن نذكر أنه بمعرفتنا للوزن المكافئ لمادة متفاعلة فإننا نكون قد حددنا العلاقة الكمية التي تستخدم في الحسابات المختلفة . وعندما نعبر عن الوزن المكافئ بالجرام فيدعى " الوزن المكافئ الجرامي " (gm - eq . wt) .

مثال (1) : احسب الوزن المكافئ لحمض الكبريتيك بافتراض أنه يتعادل كلياً في التفاعل .

الحل :

نحسب أولاً وزن الصيغة (الوزن الجزيئي) لحمض الكبريتيك ، فنجد :

$$M (H_2SO_4) = 2 + 32 + 16 \times 4 = 98 \text{ gm/mol}$$

$$1 \text{ mol } H_2SO_4 = 2 \text{ eq. } H_2SO_4$$

$$1 \text{ eq. } H_2SO_4 = \frac{1 \text{ mol } H_2SO_4}{2} = \frac{98}{2} = 49.0 \text{ gm } H_2SO_4$$

مثال (2) : احسب الوزن المكافئ لهيدروكسيد الصوديوم NaOH عندما يدخل في تفاعل ويتعادل بالكامل .

$$1 \text{ mol } NaOH = 1 \text{ eq. } NaOH$$

$$M = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ gm/mol}$$

$$1 \text{ eq. } NaOH = \frac{40}{1} = 40 \text{ gm } NaOH$$

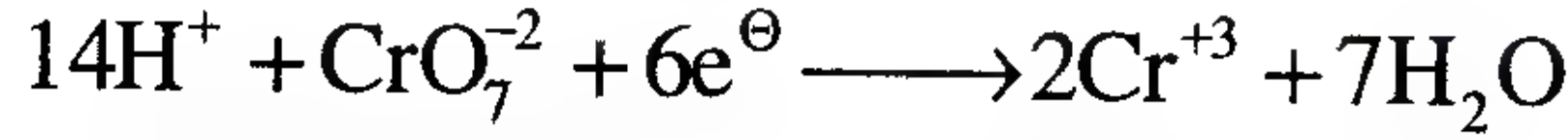
مثال (3) : في تفاعل (أكسدة - اختزال) يختزل الكروم في مركب $Na_2Cr_2O_7$ إلى Cr^{+3} في وسط حمضي .

(أ) كم مكافئاً يوجد في 1 مول من هذا المركب ؟

(ب) احسب الوزن المكافئ لهذا المركب .

الحل :

(أ) يختزل الكروم من (+6) إلى (+3) وبما أنه يوجد ذرتا كروم في المركب فإن كل جزيئة سوف تكتسب $(6 - 3 = 3 e^-)$ وهذا يعني أن كل 1 مول من هذا المركب سوف يكتسب 6 مول من الإلكترونات ولذلك نجد :



$$M = 23 \times 2 + 52 \times 2 + 16 \times 7 = 262 \text{ gm/mol} \quad (\text{ب})$$

$$M = 1 \text{ mol } Na_2Cr_2O_7 = 262.0 \text{ gm } Na_2Cr_2O_7$$

$$1 \text{ mol } Na_2Cr_2O_7 = 6 \text{ eq } Na_2Cr_2O_7$$

$$1 \text{ eq. } Na_2Cr_2O_7 = \frac{262.0}{6} = 43.7 \text{ gm } Na_2Cr_2O_7$$

3-8-1 تحضير محلول عياري :

العيارية هي أحد أنواع التركيز وقد عرفناها كما يلي : "عدد المكافئات في لتر من المحلول" ويتم تحضير محلول 1 عياري أو (1N) من هيدروكسيد الصوديوم مثلاً بإذابة وزن مكافئ منه أي : ($\frac{40 \text{ gm}}{1} = 40 \text{ gm}$) في دورق حجمي قياسي (volumetric flask) سعة لتر واحد بكمية مناسبة من الماء المقطر مع التحريك والرج حتى الذوبان التام ومن ثم نكمل حتى العلامة بالماء المقطر فنحصل بذلك على محلول (1N) أو 1 عياري . ونعبر عن هذا التعريف بالشكل :

$$\text{normality (N)} = \frac{\text{equivalents of solute}}{1 \text{ Liter of solution}}$$

$$(11) \quad \dots \dots \dots \text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد المكافئات المذاب}}{\text{حجم المحلول باليتر}}$$

$$(12) \quad \dots \dots \dots \text{المكافئات} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{الوزن المكافئي}}$$

2 - قانون المعايرة : لقد بينا أن التفاعلات إنما تتم بنسبة (مكافئ : مكافئ) من كل من المواد المتفاعلة وعلى هذا الأساس يتم التعادل (أو التفاعل) ولذلك يستخدم القانون التالي في المعايرة وهو :

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2 \quad \dots \dots \dots (13)$$

$$N_1 = \text{عيارية المحلول الأول} , N_2 = \text{عيارية المحلول الثاني}$$
$$V_1 = \text{حجم المحلول الأول} , V_2 = \text{حجم المحلول الثاني}$$
$$N = \frac{\text{عدد مكافآت}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = N$$

حيث إن المواد تتفاعل مع بعضها بنسب أوزانها المكافئة .

$$\text{عدد مكافآت المادة (A)} = \text{عدد مكافآت المادة (B)}$$
$$N' \times V_L' = N \times V_L$$
$$N \times V_L = N' \times V_L'$$

وبالقسمة على 1000 للطرفين

$$N \times V_{C.C} = N' \times V_{C.C}$$

مسائل محلولة في المحاليل

1 - احسب الكسر المولي والكسر المولي المئوي والمولالية (m) لمحلول تم تحضيره بإذابة 10.6 جرام من حمض الخليك CH_3COOH في 125 جرام من الماء (H_2O).

الحل : أولاً نحسب عدد مولات كل من المذاب والمذيب .

$$\text{عدد المولات } n = \frac{\text{الوزن } w_i}{\text{الوزن الجزيئي}} = \frac{\text{الكتلة بالجرام}}{\text{الوزن الجزيئي بالجرام}}$$

$$\text{عدد مولات حمض الخليك} = \frac{10.6 \text{ gm}}{60.0 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}} = 0.176 \text{ mol}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{125 \text{ gm}}{18 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}} = 6.944 \text{ mol}$$

عدد المولات الكلية = عدد مولات حمض الخليك + عدد مولات الماء

$$= 0.176 + 6.944 = 7.12 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي لحمض الخليك} = \frac{0.176}{7.12} = 0.025$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = \frac{6.944}{7.12} = 0.975$$

$$\text{الكسر المولي المئوي لحمض الخليك} = 100 \times 0.025 = 2.5 \%$$

$$\text{الكسر المولي المئوي للماء} = 100 \times 0.975 = 97.5 \%$$

$$\text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{0.176 \text{ مول}}{0.125 \text{ كجم}} = 1.41 \text{ مول/كجم}$$

2- احسب الكسر المولي (MF) للمذاب والمذيب لمحلول مائي تركيزه 1.0 مولالي (1m).

الحل :

محلول تركيزه (1m) يعني 1.0 مول من المذاب ذائباً في 1.0 كجم من المذيب .

$$\therefore \text{عدد مولات المذيب} = \frac{1000}{18} = 55.6 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات المذاب} = 1.0 \text{ مول}$$

$$MF = \frac{55.6}{55.6+1} = \frac{55.6}{56.6} = 0.982$$

الكسر المولي للمذاب

$$MF = \frac{1}{56.6} = 0.018$$

الكسر المولي للمذيب

$$أو = 1.0 - 0.982 = 0.018$$

3- محلول مائي لكبريتات المغنيسيوم ($MgSO_4$) تركيزه 10% (وزناً) احسب الكسر المولي (MF) للمذاب والمذيب .

الحل :

10% محلول ($MgSO_4$) تعني 10 جم ($MgSO_4$) في كل 100 جم من المحلول المائي أي 10 جم ($MgSO_4$) ، 90 جم ماء

$$\text{عدد مولات } (MgSO_4) = \frac{10}{120} = 0.083 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات } (H_2O) = \frac{90}{18} = 5.00 \text{ مول}$$

$$0.016 = \frac{0.083}{0.083+5} = \text{الكسر المولي (MF) للمذاب}$$

$$0.984 = \frac{5}{5.083} = \text{الكسر المولي (MF) للمذيب}$$

$$أو = 1.0 - 0.016 = 0.984$$

4- محلول مائي لحمض الخليك (CH_3COOH) تركيزه 1.5 مولاري وكثافته 1.1 جم/سم³ احسب النسبة المئوية الوزنية لتركيز هذا المحلول .

الحل :

$$\text{كتلة 1 لتر} = 1L = 1000 \text{ cm}^3 \times 1.1 \text{ gm/cm}^3 = 1100 \text{ gm}$$

$$\text{المولارية (1.5)} = \frac{\text{عدد المولات}}{VL} \therefore \text{عدد مولات المذاب} = 1 \times 1.5 = 1.5 \text{ مول}$$

$$\text{كتلة المذاب (حمض الخليك)} = 60 \times 1.5 = 90 \text{ جم}$$

$$\text{كتلة المذيب } (H_2O) = 1100 - 90 = 1010 \text{ جم}$$

$$\text{حمض الخليك } \%(w/w) = \frac{90}{1100} \times 100 = 8.18\%$$

5- محلول متجانس من البنزين (C_6H_6) والكلوروفورم ($CHCl_3$) فإذا كان الكسر المولي (MF) للبنزين هو 0.45 . احسب النسبة المئوية الوزنية للبنزين في هذا المحلول .

الحل :

$$MF(C_6H_6) = \frac{0.45}{1} = 0.45 \quad \& \quad MF(CHCl_3) = \frac{0.55}{1} = 0.55$$

$$78 \times 0.45 = 35.1 \text{ gm}$$

كتلة 0.45 مول من C_6H_6

$$119.5 \times 0.55 = 65.73 \text{ gm}$$

كتلة 0.55 مول $CHCl_3$

$$65.7 + 35.1 = 100.83 \text{ gm}$$

الكتلة الكلية للمحلول

$$\%(w/w)C_6H_6 = \frac{35.1}{100.8} \times 100 = 34.81\%$$

$$\%(w/w)CHCl_3 = \frac{65.7}{100.8} \times 100 = 65.16\%$$

6- 500 سم³ لمحلول مائي لكلوريد الباريوم ($BaCl_2$) كثافته 1.1 جم/سم³ تم تبخيره فكانت كتلة كلوريد الباريوم الجافة 45 جم . احسب مولارية ومولالية هذا المحلول .

الحل :

$$\text{كتلة المحلول} = 500 \text{ سم}^3 \times \frac{1.1 \text{ جم}}{1 \text{ سم}^3} = 550 \text{ جم}$$

$$\text{كتلة المذيب } (H_2O) = 550 - 45 = 505 \text{ جم}$$

$$\text{عدد مولات المذاب } (BaCl_2) = \frac{45}{208} = 0.216 \text{ مول}$$

$$\therefore \text{مولارية المحلول } (M) = \frac{0.216}{0.5} = 0.432 \text{ مولاري}$$

$$\text{مولالية المحلول } (m) = \frac{0.216}{\frac{505}{1000}} = \frac{0.216}{0.505} = 0.428 \text{ مولالي}$$

7 - احسب وزن بيكربونات الصوديوم (NaHCO_3) اللازمة لتحضير محلول حجمه 150 سم³ وتركيزه (0.35 M) .

الحل :

من القانون نعلم أن :

$$\frac{\text{المولارية } M}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{الحجم بالتر} \times \text{الوزن الجزيئي}} = \frac{\text{كتلة المذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$$

كتلة المذاب = المولارية (M) × الحجم بالتر × الوزن الجزيئي

$$= 0.35 \frac{\text{مول}}{\text{لتر}} \times \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ cm}^3} \times 150 \text{ cm}^3 \right) \times \frac{84 \text{ جرام}}{\text{مول}}$$

$$\text{الوزن} = 4.41 \text{ جرام}$$

نأخذ وزن مقداره 4.41 جرام من بيكربونات الصوديوم ونذيبه في حجم كلي مقداره 150 سم³ فنحصل على محلول تركيزه 0.35 M .

8- احسب مولالية (m) محلول تم تحضيره بإذابة 262 جرام من الاتيلين جليكول $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ في 8000 جرام من الماء ؟ .

الحل :

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \text{المولالية (m)}$$

$$\text{عدد المولات } \text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2 = \frac{262.0 \text{ جرام}}{\frac{62.0 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 4.23 \text{ مول}$$

$$\text{وزن المذيب بالكيلو جرام} = 8000 \text{ جرام} \times \left(\frac{\text{كيلو جرام}}{1000 \text{ جرام}} \right) = 8.0 \text{ كجم}$$

$$\text{المولالية (m)} = \frac{4.23 \text{ مول}}{8.00 \text{ كيلو جرام}} = 0.53$$

- 9- محلول مائي حجمه 120 سم³ ويحتوي على 15 جرام سكر (C₁₂H₂₂O₁₁)
إذا كانت كثافة هذا المحلول هي 1.042 جرام / سم³ فأوجد :
(i) مولالية المحلول . (ii) مولارية المحلول .

الحل:

$$\text{كتلة المحلول} = (120 \text{ سم}^3) \times (1.042 \text{ جرام / سم}^3) = 125.04 \text{ جرام}$$

$$\text{كتلة المذيب} = \text{كتلة المحلول} - \text{كتلة المذاب}$$

$$= 125.04 - 15.0 = 110.04 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات السكر} = \frac{15.0 \text{ gm}}{342 \frac{\text{gm}}{\text{mol}}} = 0.044 \text{ مول}$$

$$(i) \text{ المولالية (m)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{0.044 \text{ مول}}{0.11 \text{ كجم}} = 0.4 \text{ (مولالي)}$$

$$(ii) \text{ المولارية (M)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالليتر}} = \frac{(0.044 \text{ مول})}{\frac{(120 \text{ سم}^3) \times (1 \text{ ليتر})}{(1000 \text{ سم}^3)}} = 0.366 \text{ مول / ليتر (مولاري)}$$

$$= 0.366 \text{ مول / ليتر (مولاري)}$$

- 10- أذيب 10.0 جرام من كلوريد الصوديوم (NaCl) في 75.0 جرام من الماء (H₂O) فنتج عنه محلول له كثافة تساوي 1.077 جرام / سم³ . احسب
(i) النسبة المئوية الوزنية لكل من الملح والماء .
(ii) احسب الكسر المولي لكل من الملح والماء .
(iii) احسب المولالية (m) والمولارية (M) والعيارية (N) للمحلول .

الحل :

$$\text{كتلة المحلول} = \text{كتلة المذاب} + \text{كتلة المذيب}$$

$$= 10 \text{ جرام} + 75 \text{ جرام} = 85 \text{ جرام}$$

$$(i) \text{ النسبة المئوية الوزنية للملح} = \frac{10}{85} \times 100 = 11.76 \%$$

$$\text{النسبة المئوية الوزنية للماء} = \frac{75}{85} \times 100 = 88.24 \%$$

(ii) حساب الكسر المولي :

$$\text{عدد مولات الملح} = \frac{10 \text{ جرام}}{58.45 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.171 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{75 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 4.167 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 4.167 + 0.171 = 4.338$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.171}{4.338} = 0.04$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = \frac{4.167}{4.338} = 0.96$$

$$\text{iii) المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{0.171 \text{ مول}}{0.075 \text{ كجم}} = 2.28$$

$$\text{المولارية (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$$

أولاً نوجد حجم المحلول وذلك بمعلومية الكثافة وكتلة المحلول :

$$\text{الكثافة} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}} \Leftrightarrow \therefore \text{الحجم} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الكثافة}}$$

$$\text{الحجم} = \frac{85 \text{ جرام}}{1.077 \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3}} = 79.0 \times 10^{-3} \text{ لتر}$$

$$\text{المولاري (M)} = \frac{0.171 \text{ مول}}{79 \times 10^{-3} \text{ لتر}} = 2.16 \text{ مول / لتر}$$

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد المكافئات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{\frac{\text{الوزن}}{\text{الوزن المكافئ}}}{\text{حجم المحلول بالتر}}$$

$$N = \frac{10 \text{ gm}}{58.5 \text{ gm/mol}} = \frac{0.171 \text{ مكافئ}}{0.079 \text{ لتر}} = 2.16 \text{ لتر / مكافئ}$$

11- محلول يحتوي على 121.0 جرام من نترات الزنك $Zn(NO_3)_2$ في اللتر وله كثافة 1.107 جرام /سم³ . احسب :

- (i) النسبة المئوية الوزنية لنترات الزنك في المحلول .
- (ii) الكسر المولي لنترات الزنك .
- (iii) التركيز المولاري للمحلول .

الحل :

$$\text{كتلة المحلول} = \text{الحجم} \times \text{الكثافة}$$

$$1000 \text{ سم}^3 \times 1.107 \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3} = 1107 \text{ جرام}$$

$$\text{كتلة المذيب (الماء)} = 1107 - 121.0 = 986 \text{ جرام}$$

$$\text{النسبة المئوية الوزنية لنترات الزنك} = \frac{121.0 \text{ gm}}{1107.0 \text{ gm}} \times 100 = 10.93\%$$

(ii) لحساب الكسر المولي لنترات الزنك ، نجد :

$$\text{نحسب عدد مولات نترات الزنك} = \frac{121.0 \text{ جرام}}{189.35 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.64 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{986.0 \text{ جرام}}{18.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 54.78 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 0.64 + 54.78 = 55.42 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي لنترات الزنك} = \frac{0.64 \text{ مول}}{55.42 \text{ مول}} = 0.012$$

$$(iii) \text{ المولارية (M)} = \frac{\text{عدد المولات للمذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{0.64 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.64 \text{ لتر/مول}$$

12- احسب عيارية كل من المحاليل التالية :

- (i) 7.88 جرام من حامض النيتريك HNO_3 في لتر من المحلول .
- (ii) 26.50 جرام من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 في لتر من المحلول .

الحل :

(i) الوزن الجزيئي لحامض النيتريك = 63.02 جرام / مول

الوزن المكافئ الجرامي لحامض النيتريك = 63.02 جرام / مكافئ

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد مكافئات المادة المذابة}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{7.88 \text{ gm/L}}{63.02 \text{ gm/eq.}}$$

$$0.125 \text{ N} = \text{مكافئ / لتر} \Leftrightarrow 0.125 \text{ N} = \text{eq./ lit}$$

(ii) الوزن الجزيئي Na_2CO_3 = 106 مول / جرام

الوزن المكافئ = $\frac{1}{2} \times$ الوزن الجزيئي

$$= \frac{1}{2} \times 106 = 53.0 \text{ جرام/مكافئ}$$

$$\text{العيارية N} = \frac{26.50 \text{ جرام / لتر}}{53.00 \text{ جرام / مكافئ}} = 0.50 \text{ مكافئ / لتر} = 0.5 \text{ N}$$

13- تم خلط 144.0 جرام من الكحول الايتيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ مع 96.0 جرام من

الماء فتكون محلول له كثافة قدرها 0.888 جرام / سم³ . احسب :

(i) النسبة المئوية الوزنية لكل من الكحول الإيتيلي والماء .

(ii) الكسر المولي للكحول الإيتيلي .

(iii) مولارية المحلول . (iv) مولالية الكحول الإيتيلي في المحلول .

الحل :

$$(i) \text{ النسبة المئوية الوزنية للكحول الايتيلي} = \frac{144}{96 + 144} \times 100 = 60\%$$

$$\text{النسبة المئوية الوزنية للماء} = \frac{96}{96 + 144} \times 100 = 40\%$$

$$(ii) \text{ عدد مولات الكحول الايتيلي} = \frac{144 \text{ جرام}}{46 \text{ جرام/مول}} = 3.13 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{96 \text{ جرام}}{18 \text{ جرام/مول}} = 5.33 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 3.13 + 5.33 = 8.46 \text{ مول}$$

$$0.37 = \frac{3.13 \text{ مول}}{8.46 \text{ مول}} = \text{الايتيلي للكحول المولي الكسر}$$

$$\text{حجم المحلول} = \frac{240 \text{ جرام}}{0.888 \text{ جرام / سم}^3} = 270 \text{ سم}^3$$

$$(iii) \quad \text{المولارية (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{3.13 \text{ مول}}{0.270 \text{ لتر}} = 11.59$$

$$(iv) \quad \text{المولالية للكحول الايتيل (m)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \frac{3.13 \text{ مول}}{0.096 \text{ كجم}} = 32.60 \text{ مول/كجم}$$

14 - محلول يحتوي على 16.0 جرام من الكحول الميثيلي (CH_3OH) ، 69.0 جرام من الكحول الإيثيلي $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ، 54.0 جرام ماء . احسب الكسر المولي والنسبة المئوية المولية لكل من الكحول الإيثيلي والماء .

الحل :

نوجد عدد المولات لكل من :

$$\text{الكحول الميثيلي} = \frac{69.0 \text{ جرام}}{32.0 \text{ جرام/مول}} = 0.5 \text{ مول}$$

$$\text{الكحول الايتيلي} = \frac{69.0 \text{ جرام}}{46.0 \text{ جرام/مول}} = 1.5 \text{ مول}$$

$$\text{الماء} = \frac{54.0 \text{ جرام}}{18.0 \text{ جرام/مول}} = 3.0 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 0.5 + 1.5 + 3.0 = 5.0 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للكحول الايتيلي} = \frac{1.5}{5.0} = 0.3$$

$$\text{النسبة المئوية المولية للكحول الايتيلي} = 0.3 \times 100 = 30 \%$$

$$0.6 = \frac{3.0}{5.0} = \text{الكسر المولي للماء}$$

$$\text{النسبة المئوية المولية للماء} = 100 \times 0.6 = 60\%$$

15- احسب المولارية لكل من المحاليل المائية التالية :

(i) 36.0 جرام من الجليسيرول $C_3H_5(OH)_3$ في 1000 سم³ من المحلول .

(ii) 10.0 جرام من الميثانول في 100 سم³ من المحلول .

(iii) 100.0 جرام من حمض الكبريتيك H_2SO_4 في 1.50 لتر من المحلول.

الحل :

$$(i) \quad \text{المولارية} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{حجم المحلول باللتر}}$$

$$\text{عدد مولات الجليسرول} = \frac{36.0 \text{ جرام}}{\frac{92.0 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 0.39 \text{ مول}$$

$$\text{المولارية} = \frac{0.391 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.391 \text{ لتر / مول (مولاري)}$$

$$(ii) \quad \text{عدد مولات الميثانول} = \frac{10.0 \text{ جرام}}{\frac{32 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 0.31 \text{ مول}$$

$$\text{المولارية} = \frac{0.31 \text{ مول}}{1 \text{ L} \times \frac{100 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3}} = 3.10 \text{ لتر / مول (مولاري)}$$

$$(iii) \quad \text{عدد مولات } H_2SO_4 = \frac{100 \text{ جرام}}{\frac{98 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 1.02 \text{ مول}$$

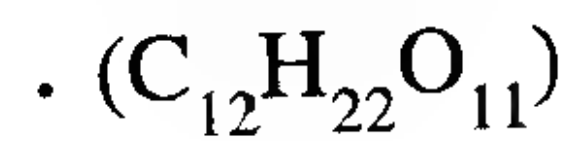
$$\text{المولارية} = \frac{1.02 \text{ مول}}{1.50 \text{ لتر}} = 0.68 \text{ (مولاري)}$$

16- محلول سكروز مركز كثافته 1.438 جرام /سم³ و يحتوي على 1208

جرام من السكروز في كل لتر من المحلول .

(i) ما هي النسبة المئوية الوزنية لكل من السكروز والماء في المحلول ؟

(ii) احسب مولارية المحلول إذا علم أن الصيغة الجزيئية للسكروز



الحل :

$$\text{كتلة المحلول} = 1000 \text{ سم}^3 \times 1.438 \frac{\text{سم}^3}{\text{سم}^3} = 1438 \text{ جرام}$$
$$\text{كتلة الماء} = \text{كتلة المحلول} - \text{كتلة السكر}$$
$$= 1208 - 1438 = 230 \text{ جرام}$$

$$\text{النسبة المئوية الوزنية للسكر} = 100 \times \frac{1208}{1438} = 84\%$$

$$\text{النسبة المئوية الوزنية للماء} = 100 \times \frac{230}{1438} = 16\%$$

$$\text{عدد مولات السكر} = \frac{1208 \text{ جرام}}{342 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 3.53 \text{ مول}$$

$$\text{المولاري} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{3.53 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 3.53 \text{ مول / لتر (مولاري)}$$

17- احسب الكسر المولي للبنزين C_6H_6 في المحاليل التالية :

(آ) 1.0 جرام من البنزين C_6H_6 + 1.0 جرام رابع كلوريد الكربون CCl_4 .

(ب) 4.0 جرام من البنزين C_6H_6 + 4.0 جرام رابع كلوريد الكربون CCl_4 + 4.0 جرام ثنائي كبريت الكربون CS_2 .

الحل :

(آ) نحسب عدد المولات لكل من :

$$\text{عدد مولات البنزين } C_6H_6 = \frac{1.0 \text{ جرام}}{78.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.0128 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات رابع كلوريد الكربون} = \frac{1.0 \text{ جرام}}{153.8 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.0065 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 0.0128 + 0.0065 = 0.0193 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للبنزين } C_6H_6 = \frac{0.0128 \text{ مول}}{0.0193 \text{ مول}} = 0.663$$

ب - عدد مولات البنزين $C_6H_6 = \frac{4.0 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}} 78.0} = 0.051 \text{ مول}$

عدد مولات رابع كلوريد الكربون $CCl_4 = \frac{4.0 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}} 153.8} = 0.026 \text{ مول}$

عدد مولات $CS_2 = \frac{4.0 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}} 76} = 0.053 \text{ مول}$

عدد المولات الكلي $(n_{\text{tot}}) = 0.051 + 0.026 + 0.053 = 0.13 \text{ مول}$

الكسر المولي للبنزين $= \frac{\text{عدد مولات البنزين}}{\text{عدد المولات الكلية}} = \frac{0.051 \text{ مول}}{0.13 \text{ مول}} = 0.392$

18- محلول من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ تركيزه 0.1 مولالي (m) في الماء .
احسب ما يلي :

(أ) النسبة المئوية الكتلية . (ب) الكسر المولي والنسبة المئوية المولية .
الحل :

(أ) من القانون العام :

$$\frac{\text{المولالية } m}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\frac{\text{وزن الملح}}{\text{وزنه الجزيئي}}}$$

$$\frac{m}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\frac{\text{كتلة الملح جرام}}{\text{مول/جرام}}}$$

$$m = 0.1 \frac{\text{مول}}{\text{كجم}} = \frac{110.9}{1 \text{ كجم}}$$

كتلة الملح = 11.09 gm ; كتلة المذيب = 1000 gm

كتلة المحلول = 11.09 + 1000 = 1011.09 gm

النسبة المئوية الكتلية $= 100 \times \frac{11.09}{1011.09} = 1.097\%$

$$\text{عدد مولات الملح} = \frac{11.09 \text{ جرام}}{110.9 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.1 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{1000 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 55.6 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 55.6 + 0.1 = 55.7 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.1}{55.7} = 1.8 \times 10^{-3}$$

$$\text{النسبة المئوية المولية} = 100 \times 1.8 \times 10^{-3} = 0.18 \%$$

19- تم تحضير محلول من كربونات الصوديوم Na_2CO_3 يحتوي على 14% بالوزن . ماهي قيمة الكسر المولي لكربونات الصوديوم في هذا المحلول ؟
الحل :

حيث أن المحلول 14% بالوزن فإن هذا يعني أن كل 100 جرام محلول تحتوي على 14 جرام كربونات صوديوم ، 86 جرام من الماء .

$$\text{نحسب عدد مولات كربونات الصوديوم} = \frac{14 \text{ جرام}}{106 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.13 \text{ مول}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{86 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 4.77 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 4.77 + 0.13 = 4.9 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح} = \frac{0.13}{4.9} = 0.026$$

20- يحتوي محلول مائي من نترات الأمونيوم NH_4NO_3 على 2.25 مول في كل كيلوجرام من المحلول . فما هي النسبة المئوية الكتلية لنترات الأمونيوم في المحلول ؟ وما هي قيم الكسور المولية لكل من نترات الأمونيوم والماء؟

الحل :

نوجد أولاً وزن نترات الأمونيوم من العلاقة :

$$\frac{\text{الكتلة}}{\text{عدد المولات}} = \frac{\text{الكتلة}}{\text{عدد المولات} \times \text{الوزن الجزيئي}}$$
$$\therefore \text{كتلة } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{عدد المولات} \times \text{الوزن الجزيئي}$$
$$= 2.25 \text{ مول} \times 80 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}} = 180 \text{ جرام}$$

$$\text{النسبة المئوية الكتلية في المحلول لنترات الأمونيوم} = \frac{180 \text{ جرام}}{1000 \text{ جرام}} \times 100 = 18\%$$

$$\text{كتلة الماء} = 1000 - 180 = 820 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{820 \text{ جرام}}{18 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 45.55 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 2.25 + 45.55 = 47.80 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح } \text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{2.25 \text{ مول}}{47.80 \text{ مول}} = 0.047$$

$$\text{الكسر المولي للماء } \text{H}_2\text{O} = \frac{45.55 \text{ مول}}{47.80 \text{ مول}} = 0.953$$

21- محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 0.275 مولاري وله كثافة

قدرها 1.0031 جرام /سم³ . احسب الآتي :

أ) احسب مولالية المحلول .

ب) النسبة الكتلية للحمض معبراً عنها (w/w) أي (وزن / وزن) .

جـ) النسبة المئوية المولية للحمض .

الحل :

$$\text{المولارية (M) : من القانون} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالتر}} = \frac{0.275 \text{ مول HCl}}{1 \text{ L}}$$

$$\therefore \text{كتلة الحمض HCl} = 0.275 \text{ mol} \times 36.45 \text{ gm/mol} = 10.02 \text{ gm}$$

بمعلومية الكثافة نجد كتلة المحلول :

$$\therefore \text{كتلة المحلول بالجرام} = 1000 \text{ سم}^3 \times 1.0031 \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3} = 1003.1 \text{ جرام}$$

$$(أ) \quad \text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{0.275 \text{ مول}}{0.993 \text{ كجم}} = 0.276 \text{ (مولالي)}$$

$$(ب) \quad \text{النسبة المئوية الكتلية للحامض} = 100 \times \frac{10.02 \text{ جرام}}{1003.1 \text{ جرام}} = 0.01 \% \text{ w/w}$$

$$\text{كتلة الماء} = 1003.1 - 10.02 = 993.08 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات الماء} = \frac{993.08 \text{ جرام}}{18 \text{ مول/جرام}} = 55.17 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 55.17 + 0.275 = 55.45 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للحمض} = \frac{0.275}{55.45} = 4.96 \times 10^{-3}$$

$$\text{الكسر المولي المئوي} = 100 \times 4.96 \times 10^{-3} = 0.495 \%$$

22- احسب مولالية محلول تركيزه 10% وزنا من كلوريد الصوديوم .

الحل :

$$(1) \dots \text{المولالية (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلوجرام}}$$

المحلول عبارة عن 10% وزنا ويعني هذا أن 10 جرام من كلوريد الصوديوم موجودة في 100 جرام محلول .

إذا كان لدينا 10 جرام من كلوريد الصوديوم فإن عدد المولات في هذه الحالة :

$$n = \frac{10 \text{ جرام}}{58.5 \text{ جرام}} = 0.171 \text{ مول NaCl}$$

$$\text{وزن المذيب} = \text{وزن المحلول} - \text{وزن المذاب}$$

$$= 100 \text{ جرام} - 10 \text{ جرام} = 90 \text{ جرام ماء}$$

$$\text{وزن المذيب بالكيلوجرام} = 90 \text{ جرام} \times \frac{1 \text{ كيلو جرام}}{1000 \text{ جرام}} = 0.09 \text{ كيلو جرام ماء}$$

بالتعويض بالمعادلة (1) نجد أن :

$$m \text{ 1.90} = \frac{0.171 \text{ mol}}{0.09 \text{ kg}} = \text{NaCl (m) مولالية} \therefore$$

23- تعتبر نترات الأمونيوم أحد الأسمدة النيتروجينية . محلول من هذا المركب تركيزه $m \text{ 2.48}$. احسب الكسر المولي لكل من ملح نترات الأمونيوم والماء .

الحل :

$$\frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{وزن المذيب بالكيلو جرام}} = \text{المولالية (m)}$$

$$\frac{2.48 \text{ mol NH}_4\text{OH}}{1 \text{ kg H}_2\text{O}} \therefore \text{ يكون الأساس هو}$$

$$\text{عدد مولات المذيب} = \frac{1000 \text{ gm}}{\frac{\text{gm}}{\text{mol}} 18} = 55.6 \text{ مول}$$

$$\text{عدد المولات الكلية} = 2.48 + 55.6 = 58.08 \text{ مول}$$

$$\text{الكسر المولي للملح NH}_4\text{NO}_3 = \frac{2.48 \text{ مول}}{58.08 \text{ مول}} = 0.0427$$

$$\text{الكسر المولي للماء} = 1.00 - 0.0427$$

$$\text{بالطريقة البسيطة} = 0.9573$$

24- حمض الكبريتيك المركز له كثافة قدرها 1.84 جرام / سم^3 ، ويحتوي على 98% وزنا حمض الكبريتيك . احسب حجم الحمض الذي يحتوي على 80 جرام من حمض الكبريتيك H_2SO_4 النقي .

الحل :

نوجد كتلة الحمض الموجودة في 1.0 لتر من المحلول بمعلومية الكتلة الوزنية للحمض والكثافة .

$$\text{كتلة الحمض في } 100 \text{ cm}^3 \text{ محلول} = 1.84 \times \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3} \times 1 \times \frac{98}{100} = 1.80 \text{ جرام}$$

نحسب حجم الحمض الموجود في وزن مقداره 80 جرام من التناسب التالي :

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ سم}^3 & \text{يـ} & \text{وزن} \\ 80 \text{ جرام} & & 1.80 \text{ جرام} \\ \text{X سم}^3 & & 80 \text{ جرام} \end{array}$$

$$\text{حجم الحمض بالسم}^3 \text{ الموجود في 80 جرام} = \frac{80 \text{ جرام} \times 1 \text{ سم}^3}{1.80 \text{ جرام}} = 44.4 \text{ سم}^3$$

25- محلول من حمض الكبريتيك كثافته 1.198 جرام / سم³ ، ويحتوي على

27% وزنا من حمض الكبريتيك H₂SO₄ . احسب :

(أ) مولارية . (ب) مولالية .

الحل :

$$\text{كتلة 1 سم}^3 \text{ من هذا الحامض} = 1.198 \text{ (جرام / سم}^3 \text{)} \times 0.27$$

كتلة الحمض في لتر محلول

$$= 1.198 \times \frac{\text{جرام}}{\text{سم}^3} \times 0.27 \times 1000 \text{ سم}^3 = 323.5 \text{ جرام}$$

$$\text{عدد مولات الحمض} = \frac{323.5 \text{ جرام}}{\frac{98 \text{ جرام}}{\text{مول}}} = 3.30 \text{ مول}$$

$$(أ) \text{ المولارية (M)} = \frac{\text{عدد المولات}}{\text{حجم المحلول بالليتر}} = \frac{3.30 \text{ مول}}{1.0 \text{ ليتر}} = 3.30$$

$$(ب) \text{ كتلة المحلول} = 1000 \text{ سم}^3 \times \frac{1.198 \text{ جرام}}{\text{سم}^3} = 1198 \text{ جرام}$$

$$(\text{المذيب}) \text{ كتلة الماء} = 1198 - 323.5 = 874.5 \text{ جرام}$$

$$\text{مولالية المحلول (m)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{كتلة المذيب بالكيلوجرام}} = \frac{3.30 \text{ mol}}{0.87 \text{ kg}} = 3.78$$

مسائل غير محلولة في المحاليل

1- ما هي مولارية M أيون Cl^- الموجود في 250 ml محلول يحتوي على 7.0 gm من KCl و 7.0 gm من NaCl ؟

ج: $M = 0.8548$

2- احسب حجم حمض الهيدروكلوريك المركز (تركيزه 36 % وزنا ، وكثافته 1.26 gm / cm^3) اللازم لتحضير محلول مخفف حجمه 15 لتر وتركيزه 0.5M من حمض الهيدروكلوريك ؟

ج : 603 cm^3

3 - خلط محلولين للسكر ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) الأول حجمه 338 cm^3 وتركيزه $M = 1.5$ مولاري والثاني حجمه 615 cm^3 وتركيزه المولاري $M = 1.25$.

(i) - أوجد التركيز المولاري للمحلول النهائي M ؟

(ii) - وزن السكر المذاب في المحلول النهائي ؟

ج : (ii) 436.40 gm ، (i) $M = 1.339$

4 - عينة من معدن (فلز) وزن 0.073 gm ، تفاعلت تماماً مع 100 cm^3 من

حمض الهيدروكلوريك تركيزه (0.1N) وتعادل الحمض الزائد مع 32 cm^3

من محلول هيدروكسيد البوتاسيوم تركيزه (0.125 N) . احسب الوزن المكافئ للمعدن ؟

ج : 12.2 gm

5- أضيفت نترات الباريوم $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ إلى حمض الكبريتيك حجمه 50 سم³

فترسبت كبريتات الباريوم BaSO_4 وبعد الترشيح والتجفيف وجد أن وزنها

يساوي 1.238 جرام . احسب مولارية وعيارية حمض الكبريتيك ؟ .



ج : $M = 0.1062$; $N = 0.2124$

6 - محلول مائي حجمه 120 سم³ يحتوي على 15 جرام من السكر
 $C_{12}H_{22}O_{11}$ فإذا علمت أن كثافة المحلول تساوي 1.047 gm/cm^3 ، فاحسب
مايلي: (I) - مولارية المحلول (M) ، (ii) مولالية المحلول (m) ،
(iii) - الكسر المولي (للمذاب) .

ج : (i) $M = 0.356$; (ii) $m = 0.397$; (iii) $0.0071 =$ الكسر المولي

7 - عرف التركيز المولاري ؟

ج: هو عدد مولات المادة المذابة في لتر من المحلول .

8- ما هو التركيز المولاري لكل ممايلي ؟

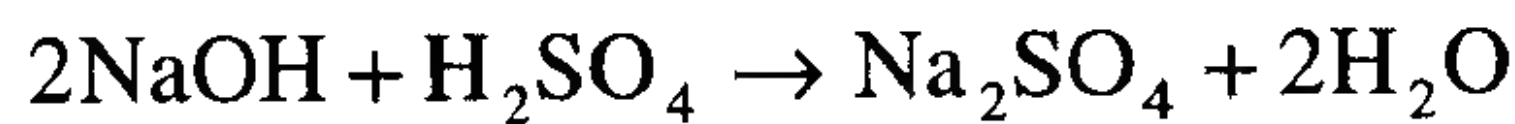
- آ (1.5 mol من NaCl في 200 cm^3 من المحلول .
ب (0.284 mol من KCN في 250 cm^3 من المحلول .
جـ (0.750 mol من H_2SO_4 في 1.35 L من المحلول .
د (85.5 gm من HNO_3 في 1.5 L من المحلول .
ج: أ) 7.5 M ب) 1.136 M جـ) 0.55 M د) 0.905M .

9- كم عدد مولات المذاب الموجودة في ؟

- آ (250 cm^3 من محلول 0.1 M KCl .
ب (1.65 لتر من محلول 1.4 M $HClO_4$.
جـ (0.025 لتر من محلول 0.1 M CH_3COOH .
ج: أ) 0.025 mole ب) 2.31 mole جـ) $2.5 \times 10^{-3} \text{ mole}$

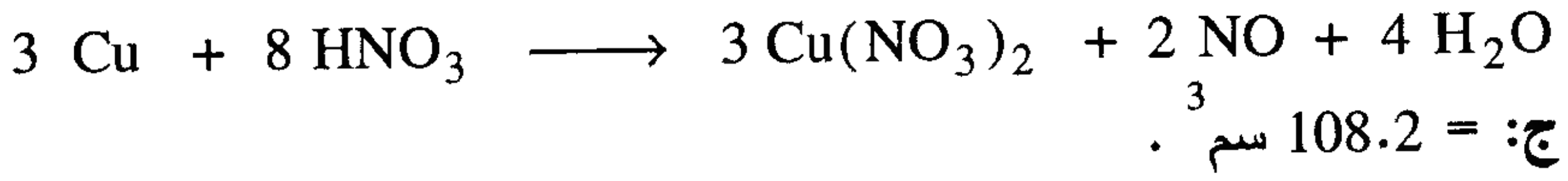
10- ما حجم (بالسنتيمترات المكعبة) محلول من NaOH تركيزه 0.1 M اللازم

للتفاعل مع $M \cdot 10^{-3} \cdot 5.0$ مول من H_2SO_4 ليعطي Na_2SO_4 ؟ .



ج: $100 =$ سم³

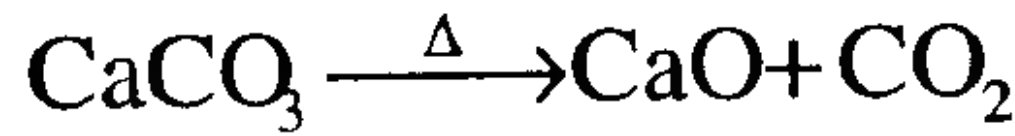
11- ما عدد السنتمترات المكعبة من محلول HNO_3 تركيزه 1.250 M التي تحتوي على حمض نيتريك كاف لإذابة عملة نحاسية كتلتها 3.22 gm وفقاً للتفاعل الآتي :



12- الزئبق مادة سامة جداً تعطل فاعلية جزيئات الأنزيم التي تفرز التفاعلات الكيميائية الحيوية . أخذت عينة من لحم سمك التونا وزنها (25 gm) من شحنة ضخمة لتحليلها لإيجاد الزئبق فوجد أنها تحتوي على 2.1×10^{-5} مول من الزئبق ومن الناحية القانونية لا يمكن بيع مواد غذائية تحتوي على أكثر من 0.50 PPM (أي نصف جزء بالمليون) . بين بالحساب ما إذا كان يجب مصادرة هذه الشحنة من التونا .
ج: $0.5 \text{ PPm} < 168.5 \text{ PPm}$ المسموح به ولذلك يجب مصادرة الشحنة .

13- محلول تركيزه 40% w/w وزناً من بروميد الصوديوم NaBr وكثافته (1.42gm/c.c) فإذا خفف 50 سم³ من هذا المحلول إلى حجم نهائي قدره 350 سم³ . ماهي مولارية المحلول المخفف النهائي ؟
ج: مولارية المحلول المخفف (0.788M) .

14- سخنت عينة من صخر يحتوي على الحجر الجيري (CaCO_3) كتلتها 0.2 جم وتحللت إلى أكسيد الكالسيوم CaO وثاني أكسيد الكربون CO_2 وفقاً للمعادلة الآتية :



أذيب أكسيد الكالسيوم الناتج في الماء مكوناً هيدروكسيد الكالسيوم حسب المعادلة التالية : $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

وبمعادلته بحمض الهيدروكلوريك احتاجت إلى حجم قدره 30.6 سم³ من الحمض تركيزه (0.1M) للتعاادل الكامل . احسب النسبة المئوية لمادة CaCO_3 في العينة .
ج: 75.75 % .

15- ما حجم حمض الكبريتيك المركز H_2SO_4 كثافته 1.84 جم/سم³ وتركيزه w/w%98 وزناً الذي يجب تخفيفه لتحضير 400 cm³ من محلول H_2SO_4 تركيزه 3.0 M ؟ .

ج: 66.67cm³

16- ما حجم الماء اللازم اضافته إلى 85 cm³ من H_3PO_4 تركيزه 1.5 M لينتج محلولاً مخففاً من H_3PO_4 تركيزه 0.65 M ؟ .

ج: 111.15cm³

17- ما الحجم الذي يجب أن يخفف إليه 250 cm³ من حمض الكبريتيك H_2SO_4 تركيزه 1.4M ليعطي محلولاً مخففاً 25 cm³ منه تعادلت تماماً مع 15 cm³ من محلول لهيدروأكسيد الصوديوم NaOH تركيزه 0.75 M ؟ .

ج: 1.556 لتر أو 1556 سم³ .

18- محلول يحتوي على 273.8 جم من $MgSO_4$ في اللتر وتركيزه w/w%22 وزناً . احسب مولارية وكثافة المحلول .

ج : المولارية = 2.275M الكثافة = 1.2446 جم/سم³

19- إذا تفاعلت كربونات النحاس ($CuCO_3$) مع حمض البيركلوريك ($HClO_4$) ونتج بيركلورت النحاس $Cu(ClO_4)_2$ وثاني أكسيد الكربون والماء وفقاً للمعادلة الآتية :



(أ) أوزن معادلة التفاعل .

(ب) احسب حجم حمض البيركلوريك ($HClO_4$) بالسم³ ، واللتر تركيزه 1.35 مولاري اللازم لتحضير 5.25 جم من $Cu(ClO_4)_2$.

ج: (أ) وزن المعادلة 2 مول $HClO_4$ (ب) $V = 29.6$ سم³

الباب التاسع

الغازات

GASES

- الحالة الغازية :

هي إحدى حالات المادة الثلاث (صلبة - سائلة - غازية) ، ويتكون الغاز من جسيمات صغيرة جداً ندعوها جزيئات حقيقية (Real molecules) وقد تكون وحيدة الذرة (مثل : Ne , Ar , Kr , Xe) أو ثنائية الذرة (N_2 , O_2) أو متعددة الذرات (CH_4 , NH_3 , CO_2) وهي تتحرك بحركة عشوائية ، وعندما تكون المسافات الفاصلة بينها كبيرة جداً وأكبر بكثير من قطرها نقول إنه لا توجد فيما بينها قوى تأثير متبادلة (تجاذب أو تدافع) وإن حجمها صغير جداً بحيث يمكن إهماله بالنسبة لحجم الوعاء ندعو مثل هذا الغاز بالغاز المثالي وتطبق عليه قوانين الغازات المثالية (بويل - شارل - جي لوساك) . ينحرف الغاز عن الحالة المثالية كلما زاد ضغطه أو انخفضت درجة حرارته ويدعى في هذه الحالة بالغاز الحقيقي (Real gas) . القوانين التي سنذكرها تخص حالة الغاز المثالي فقط .

وكما ذكرنا تتميز الغازات ببساطة تركيبها وسلاسة سلوكها وخلوها من التعقيد وتتكون جميع الغازات من دقائق صغيرة جداً تتحرك حركة لا نظامية (Random Motion) سريعة في جميع الاتجاهات لئلا الفراغ الذي توضع به لأنها قليلة التجاذب فيما بينها (Weak Attraction Forces) ، وأثناء حركة هذه الجزيئات فإنها تصطدم ببعضها (collide) ، وكذلك بجدران الإناء الحاوي لها وتحدث على هذه الجدران ضغطاً (Pressure) هو أهم ما يميز الغازات . وعند هذه المرحلة نود أن يدرك الطالب طريقة ملء الغاز للفراغ الذي يوضع به وهي بسيطة جداً . تصور أنك أمسكت بقبضة يدك حفنة من كرات التنس المطاطية التامة المرونة وألقيتها بقوة على أرض هذه الحجرة مرة واحدة ماذا يحدث ؟ سوف ترتد

هذه الكرات بنفس القوة وتتجه إحداها إلى أعلى ثم إلى أسفل والأخرى إلى اليمين ثم إلى اليسار والثالثة إلى الحائط الأمامي وترتد إلى الخلفي وهكذا بعد لحظة وجيزة نجد أن جميع الكرات في حركة دائبة دائمة وأن الكرات كلها تملأ المكان بأكمله ، ولن يستطيع أي فرد أن يقف في أي ركن من أرجاء هذه الحجرة إلا وأن يصاب بإحدى هذه الكرات . وهذه الكرات التي تمثل في هذه الحالة جزيئات الغاز يمكنها أن تملأ هذه الغرفة الصغيرة أو تملأ مدرجا من مدرجات الدراسة الكبيرة أو تملأ صندوقا صغيرا ملئا كاملا لأنها تتحرك حركة لا نظامية في جميع الاتجاهات . وسنعرف الكثير عن سلوك الغازات عند الكلام على نظرية الحركة للغازات ، ولكن قبل الدخول في أية تفاصيل يجب إلقاء الضوء على ضغط الغاز وعلى الضغط الجوي تقديره وطرق قياسه .

(Atmospheric Pressure)

الضغط الجوي

يعرف الضغط عادة بأنه القوة على وحدة المساحات ، ولذا يكون من الطبيعي أن تكون وحدات الضغط هي : $\frac{\text{نيوتن}}{\text{م}^2} \left(\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$ حسب النظام العالمي (SI system) أو $\frac{\text{داين}}{\text{سم}^2} \left(\frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2} \right)$ حسب نظام سم . جم . ثانية⁻² (c.g.s system) . ويعرف النيوتن بأنه القوة التي إذا أثرت على كتلة قدرها 1 كيلوجرام تحركه بعجلة قدرها الوحدة ، أي 1 متر . ثانية⁻² ولذا تكون وحدات النيوتن هي الكيلوجرام . متر . ثانية⁻² . أما الداين فيعرف بأنه القوة التي إذا أثرت على كتلة قدرها 1 جم من المادة فإنها تحركه بعجلة قدرها الوحدة يعني 1 سم . ثانية⁻² . إذن وحدة الداين هي : جم . سم . ثانية⁻² . ومن ذلك تتضح العلاقة 1 نيوتن = 10^5 داين وتسمى وحدة الضغط حسب النظام العالمي أي $\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ باسم الباسكال (Pa) تخليدا لاسم العالم الفرنسي بليز باسكال الذي أجرى العديد من الدراسات على الضغط الجوي . ويعرف الضغط الجوي أو الضغط الجوي القياسي (Standard Atmosphere) بأنه ذلك الضغط الذي يحدثه عمود من الزئبق طوله 76cm (أي 760 mm) عند درجة الصفر المئوي وعند نقطة على سطح الأرض حيث عجلة الجاذبية الأرضية = الوحدة أي 980.665 سم . ثانية⁻² أو 9.81 م .

ثانية⁻² . ويرمز لوحدة الضغط بالمليمتر زئبق بالرمز (torr) اختصاراً لاسم العالم الإيطالي تور شيللي أي أن : $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm} = 760 \text{ torr}$.

والتعبير عن الضغط الجوي بطول عمود من الزئبق قدره 76 cm مثلاً لا يدل على المفهوم الحقيقي للضغط والذي هو وحدة القوة على وحدة المساحات . أو لتحويل قيمة الضغط الجوي من وحدة الطول إلى وحدة القوة / المساحة نتبع نظام انتشار الوحدات وذلك بضرب البسط والمقام في نفس الكمية ونأخذ كثافة الزئبق عند درجة الصفر المئوي بأنها 13.6 gm/cm^3 ، وعجلة الجاذبية الأرضية 981 cm/s^2 حسب نظام c.g.s كالآتي :

$$1 \text{ atm} = (76 \text{ cm}) \left(\frac{\text{cm}^2}{\text{cm}^2} \right) \left(\frac{13.6 \text{ gm}}{\text{cm}^3} \right) \left(\frac{981 \text{ cm}}{\text{s}^2} \right)$$
$$= 76 \times 13.6 \times 981 \frac{\text{gm} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{cm}^2} = 1.01325 \times 10^6 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}$$

وإذا اتبعنا نظام SI للوحدات نعبر عن الطول بالمتر وعن الكثافة بالكيلوجرام/متر³ وعن عجلة الجاذبية الأرضية بالمتر ثانية⁻² فنحصل على :

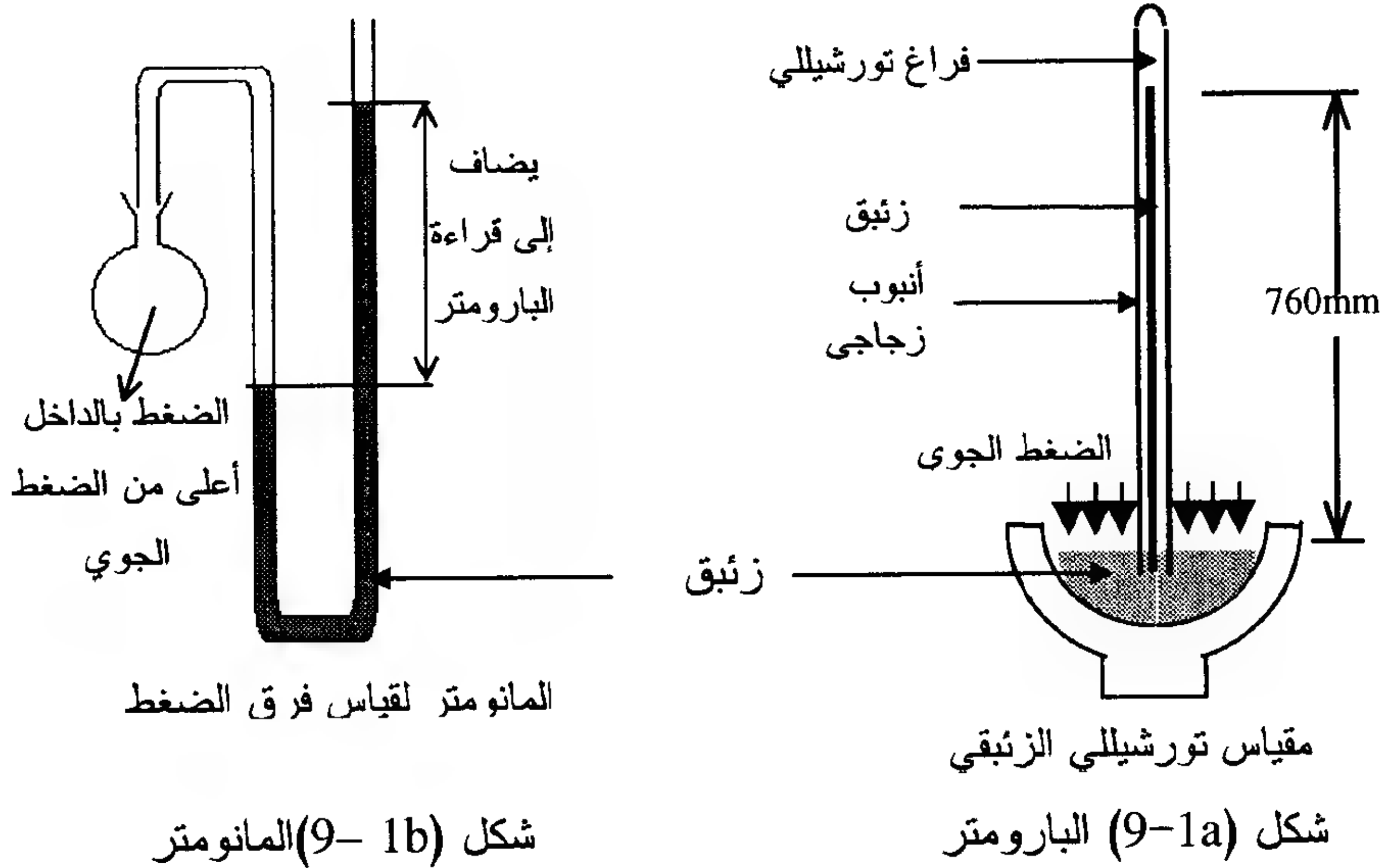
$$1 \text{ atm} = (0.76 \text{ m}) \left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^2} \right) \left(\frac{13.6 \times 10^3 \text{ kg}}{\text{m}^3} \right) \left(\frac{9.81 \text{ m}}{\text{s}^2} \right)$$
$$= 0.76 \times 13.6 \times 9.81 \times 10^3 \frac{\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}}{\text{m}^2}$$
$$= 1.01325 \times 10^5 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$$
$$= 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \left(1 \text{ Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right)$$
$$= 101.325 \text{ KPa}$$

ولقد وجد أيضاً أن قيمة الضغط الجوي القياسي تساوي 14.7 رطل على البوصة المربعة ($1 \text{ atm} = 14.7 \text{ psi}$) وهي وحدة شائعة الاستخدام في التعبيرات الهندسية ويمكن حسابها على النحو التالي :

$$1\text{atm} = 76\text{cm. Hg} = 76\text{cm} \times \frac{1\text{ inch}}{2.54\text{cm}} = 29.92\text{ inch} \times d_{\text{Hg}}$$

$$= 29.92\text{inch} \times \frac{0.49\text{ Lb}}{\text{inch}^3} = 14.7\text{Lb} / \text{inch}^2 (\text{psi})$$

ويُقاس الضغط الجوي في المعامل عادة باستخدام البارومتر (Barometer) شكل (9- 1a) وهو عبارة عن أنبوبة طولها أكثر قليلاً من 76سم تملأ بالزئبق وتقلب بعناية فوق كأس به زئبق فيصعد الزئبق في الأنبوبة إلى الارتفاع المعادل للضغط الجوي الخارجي ويتغير هذا الارتفاع تبعاً لقيمة الضغط الجوي ولا يبقى فوق سطح الزئبق في طرف الأنبوبة المغلق إلا فراغ يعرف باسم فراغ تورشيلي ويتغير الضغط الجوي تبعاً لظروف الطقس وارتفاع المكان أو انخفاضه عن سطح البحر . أما فروقات الضغط البسيطة فهي تقاس باستخدام المانومتر (Manometer) والمانومتر عبارة عن أنبوبة زجاجية على شكل حرف U انظر الشكل (9- 1b) وله طرفان طرف مفتوح للجو والطرف الآخر متصل بالإناء المراد معرفة اختلاف الضغط فيه عن الضغط الجوي . وبعد القراءة يطرح أو يضاف فرق الضغط المسجل (الفرق في مستوى الزئبق في طرفي المانومتر) من ارتفاع الزئبق في البارومتر فيحصل على الضغط الحقيقي في الإناء .



و المانومتر جهاز غير سهل النقل من مكان إلى مكان وأيضاً فهو مناسب فقط لقراءة الفروقات الصغيرة في الضغط أما الفروقات الكبيرة في الضغط فتقرأ باستخدام أجهزة تجارية استحدثت لهذا الغرض تعرف باسم مقياس الضغط (Pressure gauge) كما في حالة قياس فرق الضغط داخل إطار السيارة عن الضغط الجوي . ويجب التنبيه أن مقياس الضغط لا يقيس الضغط داخل إطار السيارة مباشرة ولكنه يقيس فرق ضغط الإطار عن الضغط الجوي . وإذا أريد معرفة الضغط الحقيقي داخل الإطار فلا بد من إضافة قراءة الضغط الجوي كما يسجلها البارومتر إلى قراءة مقياس الضغط نلفت النظر إلى هذه النقطة حتى لا يقع الطالب في خطأ أثناء حل المسائل . فإذا كانت قراءة المقياس للضغط داخل إناء هي : 28.3 psi فيكون الضغط الحقيقي داخل الإناء هو

$$28.3 + 14.7 = 43.0 \text{ psi}$$

The Gas Laws

قوانين الغازات

تسلك جميع الغازات سلوكاً متشابهاً فيما يتعلق بتأثير العوامل المختلفة مثل الضغط ودرجة الحرارة والحجم عليها ويعرف مثل هذا التأثير بقوانين الغازات . والعوامل التي تؤثر في سلوك الغازات هي عادة أربعة : الضغط ودرجة الحرارة والحجم وكتلة الغاز أو عدد جزيئاته . وفي الواقع نجد أنه من الصعب دراسة تأثير هذه المتغيرات في آن واحد ، وإلا احتاج الأمر إلى الأشكال البيانية الفراغية (المجسمة) . ولتسهيل هذه الدراسة لابد وأن نثبت بعض هذه المتغيرات (اثنان مثلاً) وندرس العلاقة بين المتغيرين الآخرين لأننا في جميع الحالات مرتبطون بإحداثيين كارتيزيين فقط على الورق أو على السبورة هما الإحداثي السيني (الأفقي) والإحداثي الصادي (الرأسي) .

1- قانون بويل

Boyle's Law (1662)

وفي هذه الحالة تثبت درجة الحرارة وكمية الغاز ويكون المتغيران هما الحجم والضغط ، وينص القانون على ما يلي :

" عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً عكسياً مع الضغط الواقع عليه "

ويمكن أن يعبر عن هذا القانون رياضياً على الوجه الآتي ، بفرض أن (V) هي حجم الغاز ، (P) ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \dots\dots\dots (1)$$

أو

$$V = \frac{K_T}{P}$$

حيث (K) مقدار ثابت ، تعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة وعلى درجة الحرارة التي تجرى عندها التجربة :

$$PV = K_T \quad \begin{array}{l} \text{مقدار ثابت} \\ \text{(عند ثبات درجة الحرارة)} \end{array}$$

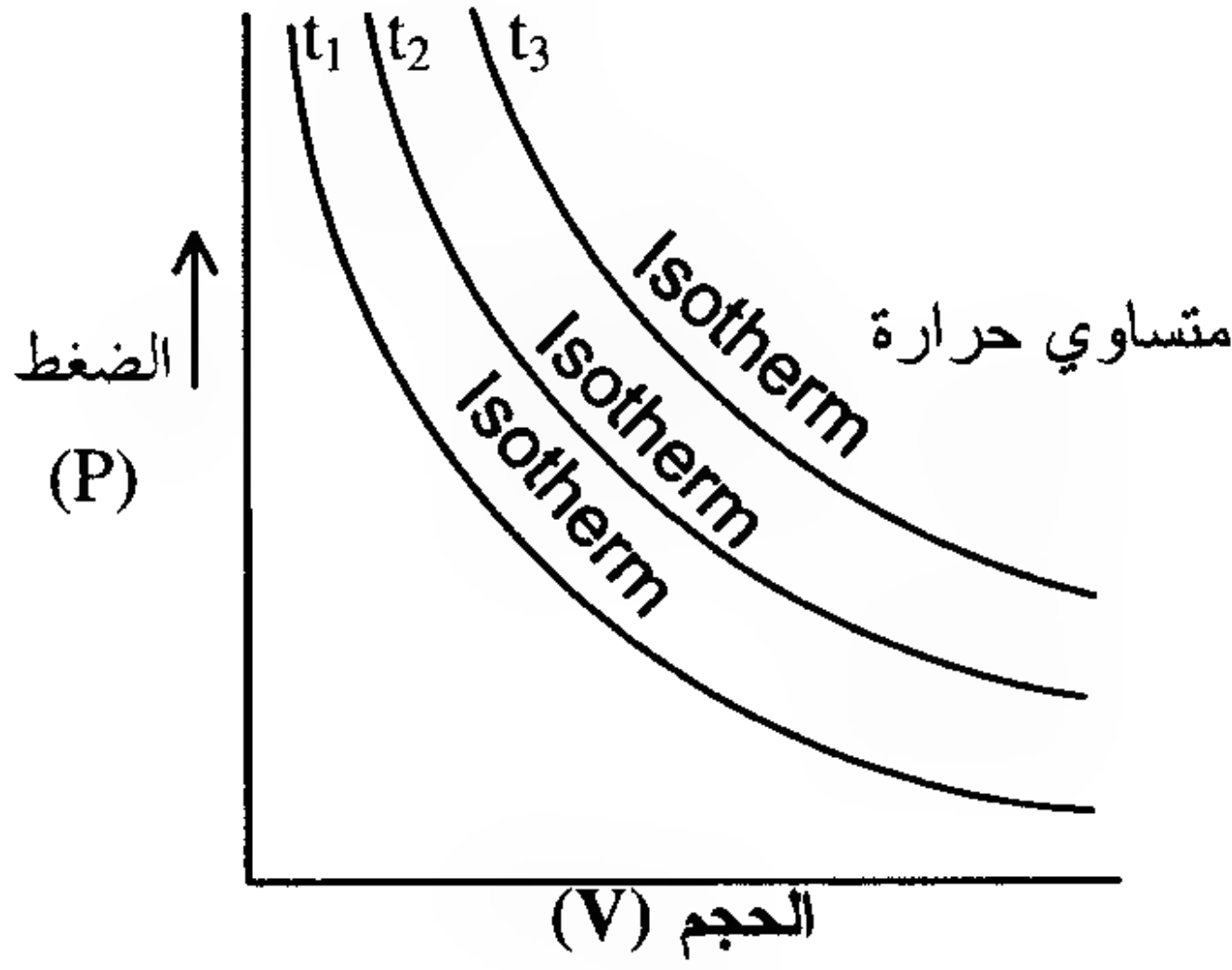
أو لنفس الكمية من الغاز عند حجمين وضغطين مختلفين وثبوت درجة الحرارة يكون

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$\boxed{\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}}$$

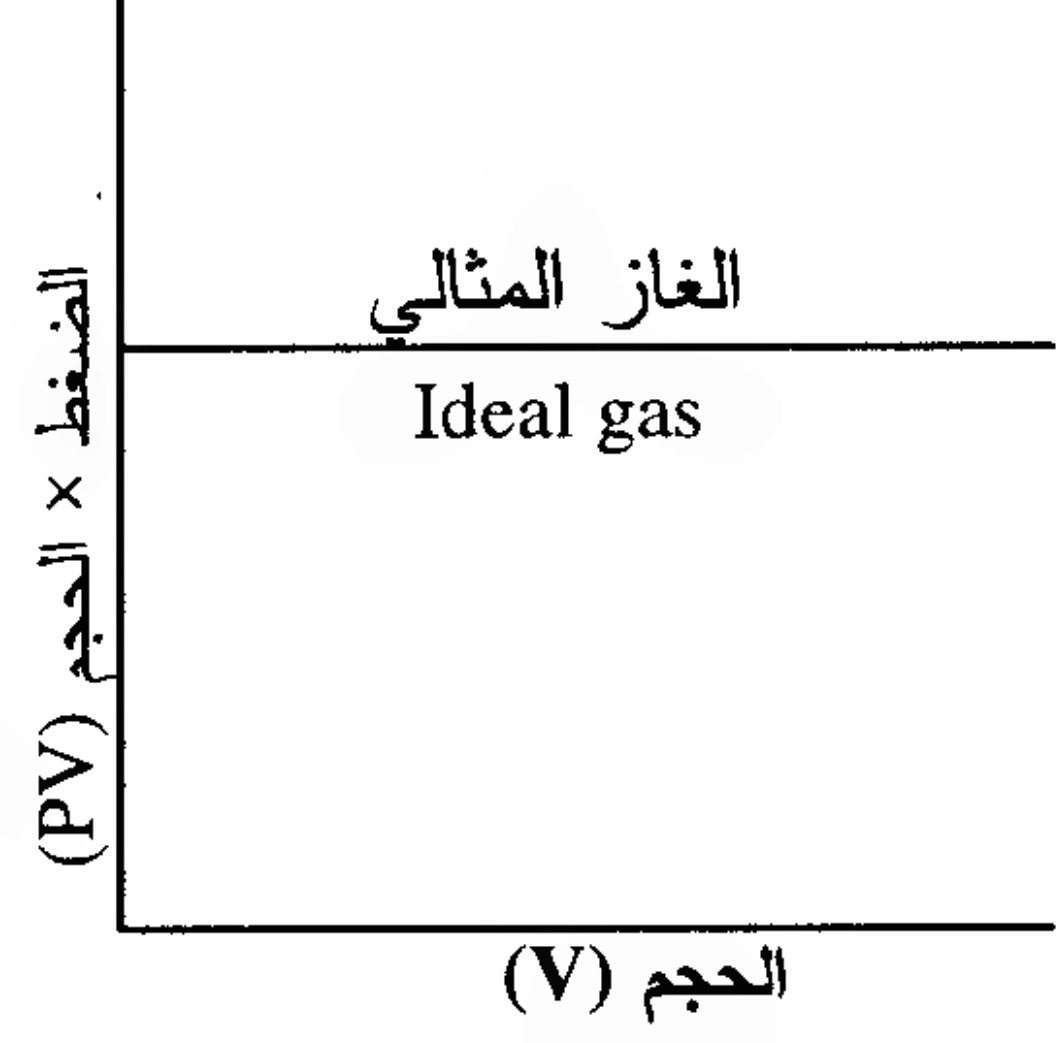
ويمكن التعبير عن قانون بويل بيانياً فنحصل على الشكل (رقم 2-9 أ،ب) .

$$t_3 > t_2 > t_1$$



(أ)

متساويات الحرارة لبويل عند ثلاث
درجات حرارة مختلفة



(ب)

حاصل الضرب (PV) - الحجم (V)

شكل (2-9)

ويعرف المنحنى الذي يمثل تغير حجم الغاز مع ضغطه عند ثبوت درجة الحرارة باسم "متساوي الحرارة" لبويل (Isotherm) ومن الواضح أننا نحصل للغاز الواحد على عدة متساويات للحرارة حسب الدرجة التي تجرى عندها التجربة وحسب كمية الغاز المستخدمة ويعرف مثل هذا المنحنى رياضياً باسم منحنى القطع الزائد المستطيل الشكل Rectangular hyperbola ونظراً لأن حاصل ضرب (PV) للغاز = مقدار ثابت ، فإنه يرسم حاصل الضرب هذا مع الحجم أو الضغط فإننا نحصل على خط مستقيم مواز لمحور السينات (الشكل 2-9 ب) ويكون هذا هو سلوك الغاز المثالي (Ideal Gas) .

2- قانون شارل

Charle's Law

وهنا يثبت الضغط وكمية الغاز ويكون المتغيران هما الحجم ودرجة الحرارة وينص القانون على ما يلي " عند ثبوت الضغط يتناسب حجم كمية معينة من غاز تناسباً طردياً مع درجة الحرارة المطلقة (Absolute temperature) ".
وإذا رمزنا للحجم كالمعتاد بالرمز (V) وإلى درجة الحرارة المطلقة بالرمز (T) نجد أن : عند ثبوت الضغط

$$V \propto T \quad \dots\dots\dots (2)$$

$$\therefore V = k_p T$$

$$\frac{V}{T} = k_p \quad \text{أو}$$

حيث k مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الضغط الثابت .
إذا تغيرت درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 فإن الحجم سيتغير من V_1 إلى V_2 وعند ثبوت الضغط ستصبح المعادلة

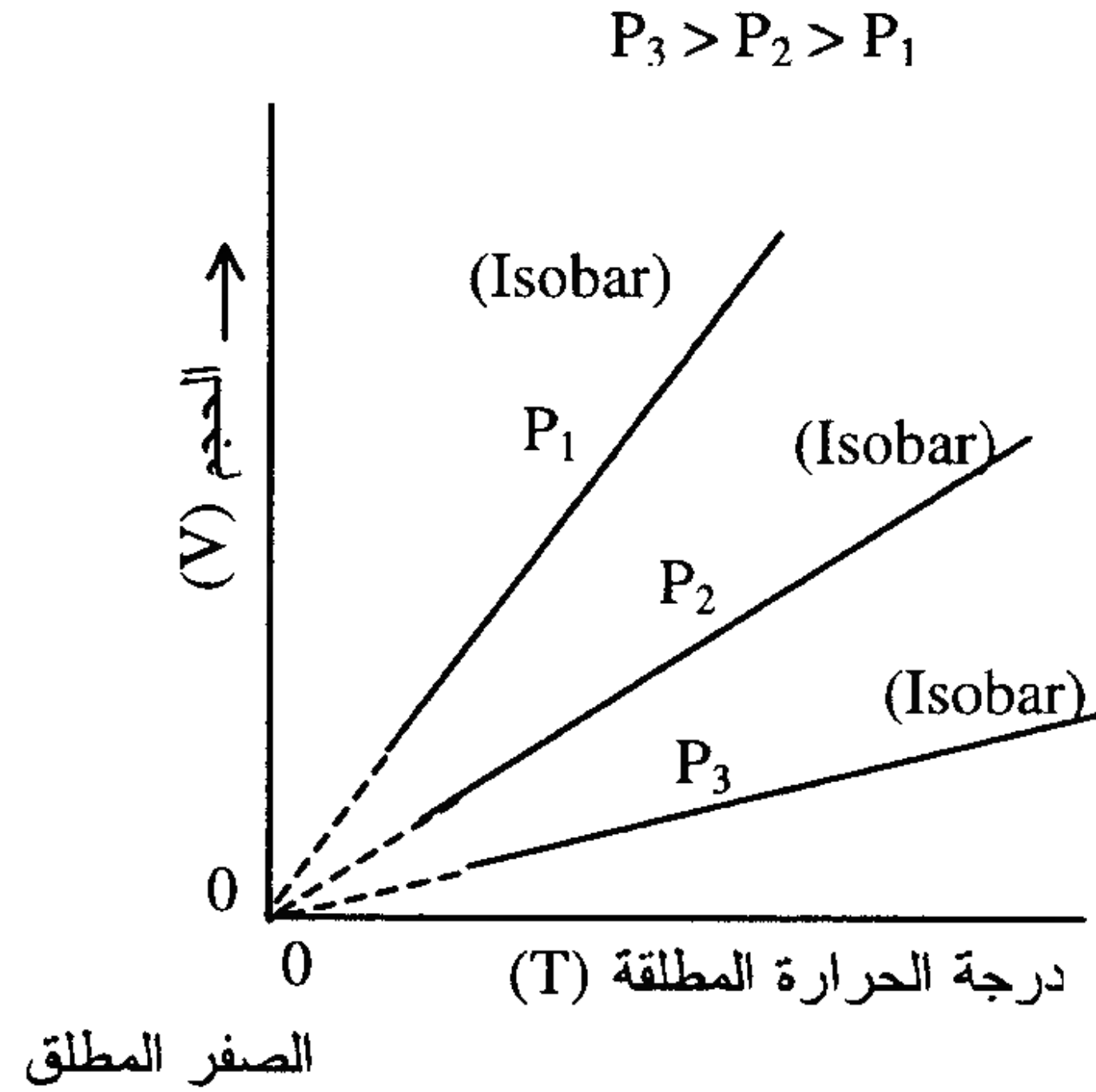
$$\therefore \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

والعلاقة بين درجة الحرارة المطلقة (T) على مقياس كلفن (K) (Kelvin) ودرجة الحرارة (t) بالمئوي ($^{\circ}\text{C}$) على مقياس سلسيس (Celsius) هي كما عرفنا سابقاً كالآتي :

$$T (K) = t (^{\circ}\text{C}) + 273.15$$

وتشير درجة الحرارة -273.15 مئوية إلى الصفر المطلق (Absolute Zero) ويجب أن نتذكر أن التغير في مقياس سالسيس لدرجة مئوية واحدة يعادل تماماً التغير في مقياس كلفن لدرجة مطلقة واحدة ويتبع ذلك أن درجة التجمد للماء مثلاً والتي هي أعلى بمقداره 273.15 درجة فوق الصفر المطلق تكون قيمتها فعلاً 273.15 مطلقة على مقياس كلفن .

وبرسم العلاقة بين حجم الغاز (V) ودرجة حرارته المطلقة (T) نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل كما هو موضح بالشكل رقم (9-3)



شكل (9-3) متساويات الضغط لشارل

ونظراً لأن جميع النقاط المرسومة على هذا الخط قد حصل عليها عند ضغط ثابت فإنه يطلق على مثل هذا الخط "متساوي الضغط" لشارل (Isobar) وفي الواقع يمكننا الحصول على عدة متساويات للضغط للغاز الواحد تبعاً لكمية الغاز المستخدمة ولقيمة الضغط الثابت في التجربة . ونلاحظ أن جميع الخطوط تكون منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة بالقرب من الصفر المطلق وتتقابل كلها عند نقطة الأصل أي عند (V) يساوي صفراً حينما تكون قيمة (T) تساوي صفراً والسبب في تنقيط الخط المستقيم عند درجات الحرارة المنخفضة هو أن كل الغازات تتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة بالقرب من الصفر المطلق وحينئذ يصعب الحصول على أية نتائج معملية في هذا المدى المنخفض لدرجة الحرارة . وإذن فإن الخط المنقط سوف يمثل سلوك الغاز لو استمر على هيئة غاز ولو لم يتحول إلى الحالة السائلة أو الصلبة - وحيث إن جميع الخطوط تتقابل في نقطة الأصل أي عند (T = 0) أو الصفر المطلق فإنه يمكن تعريف الصفر المطلق بأنه

تلك الدرجة التي ينعدم عندها حجم الغاز أي يساوي صفراً لو برد الغاز تدريجياً عند ضغط ثابت . وقد يكون هذا الاستنتاج غير مستساغ من الناحية العملية إذ كيف يختفي حجم الغاز نهائياً وأين تذهب كتلته ، إلا أن نقطة الأصل على الرسم تمثل درجة الحرارة المصاحبة لحجمه وقدره صفر وهي المعروفة بالصفر المطلق (Absolute Zero)

Gay Lussac's Law

Law of Pressure

3- قانون جاي لوساك

قانون الضغط

وفي هذا القانون نثبت كمية الغاز ويثبت الحجم ويكون المتغيران هما الضغط ودرجة الحرارة ، ولقد وجد أنه " عند حجم ثابت فإن ضغط كمية معينة من الغاز يتناسب طردياً مع درجة الحرارة المطلقة " وإذا رمزنا للضغط بالرمز (P) ودرجة الحرارة المطلقة بالرمز (T) نجد أن

$$P \propto T \quad \text{عند ثبوت الحجم}$$

$$P = k_v T \quad \dots \quad (3) \quad " \quad " \quad "$$

حيث k_v مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز وعلى قيمة الحجم المثبت كما عرفنا . أو

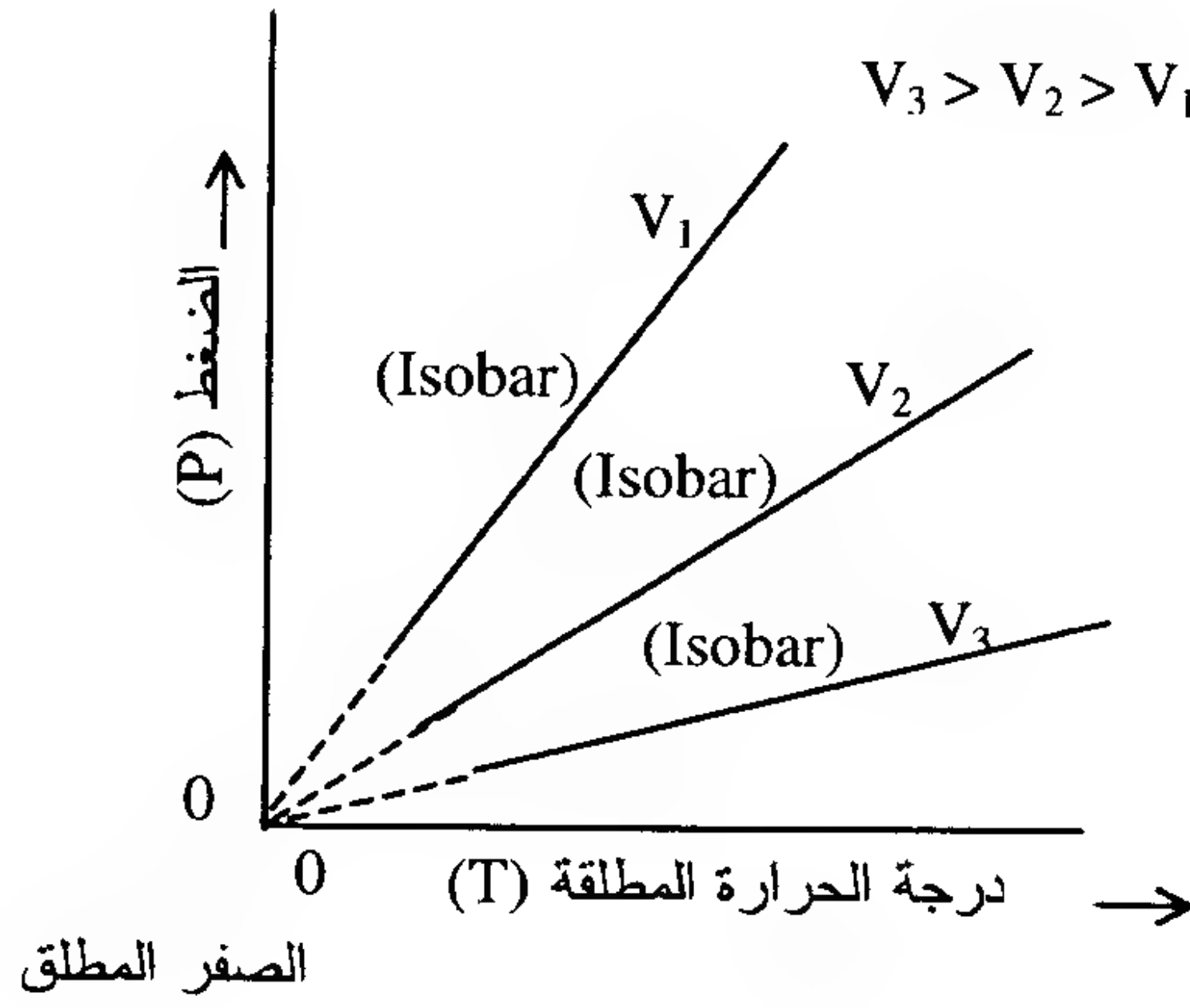
$$\boxed{\frac{P}{T} = k_v}$$

إذا تغير درجة الحرارة من T_1 إلى T_2 والضغط من P_1 إلى P_2 عند ثبوت الحجم فإن المعادلة تصبح

$$\boxed{\therefore \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}}$$

وبرسم العلاقة بين ضغط الغاز (P) ودرجة حرارته المطلقة (T) فإننا نحصل على خط مستقيم يمر بنقطة الأصل كما هو موضح بالشكل رقم (4-9) ويطلق على مثل هذا الخط "متساوي الحجم" لجاي لوساك (Iso Chore) نظراً لأن جميع النقاط التي تقع عليه تمثل حجماً ثابتاً . وفي الواقع يمكن الحصول على عدة

متساويات الحجم لجاي لوساك حسب كمية الغاز وقيمة الحجم الثابت الذي نعمل عنده وتكون جميع الخطوط المستقيمة منقطة عند درجات الحرارة المنخفضة مثل ما حدث في شكل رقم (9-4) وتمر جميعها بنقطة الأصل . ويدل الخط المنقط على سلوك الغاز المتوقع لو أنه استمر على هيئة غاز ولو لم يتحول إلى الحالة السائلة



شكل (9-4) متساويات الحجم لجاي لوساك

أو الصلبة عند درجات الحرارة المنخفضة والتي يصعب الحصول عندها على نقاط معملية . ويمكن تعريف الصفر المطلق (Absolute Zero) بنفس الطريقة السابقة أي أنه يمثل درجة الحرارة التي عندها يصبح ضغط الغاز = صفراً حينما يبرد تدريجياً عند حجم ثابت ، وهو استنتاج غير مستساغ أيضاً من الناحية العلمية إذ أن الغاز مادة لها كتلة معينة ولا بد وأن يكون لها ضغط معيناً تحت كل الظروف.

4- قانون أفوجادرو

Avogadro's Law

وفي هذا القانون سوف نثبت درجة الحرارة والضغط ويكون المتغيران الوحيدان هما الحجم وعدد الجزيئات ولقد وجد أفوجادرو أنه عند ثبوت درجة الحرارة والضغط فإن أي إناء له حجم معين يحتوي دائماً على نفس العدد من جزيئات الغاز بصرف النظر عن نوع الغاز وعبر عن هذه الحقيقة كالاتي :

" **الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الضغط ونفس درجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات** " .

وإذا رمزنا لحجم الغاز كالمعتاد بالرمز (V) وإلى عدد مولاته (n° of moles) بالرمز (n) فيكون عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة

$$V \propto n \quad \text{أو}$$

$\frac{V}{n} = \text{ثابت}$	مقدار
-----------------------------	-------

وإذا اعتبرنا الظروف القياسية المعروفة باسم معدل الضغط ودرجة الحرارة م . ض . د (S.T.P) أو (N.T.P) ، ونقصد بهذه الظروف القياسية (standard Temperature & Pressure) درجة الصفر المئوي وضغط جوي قدره 1.0 جو ، فإن قيمة الثابت في المعادلة السابقة $\left(\frac{V}{n}\right)$ تساوي 22.414 لتر/مول = 0.022414 م³/مول على نظام SI ويعرف حجم 1مول من أي غاز تحت الظروف القياسية بإسم "الحجم الجزيئي للغاز" (molar volume) أو حجم أفوجادرو (Avogadro's volume) ومن السهل الحصول على الحجم الجزيئي للغاز تحت أية ظروف وذلك بقسمة حجمه باللتر على عدد المولات الموجودة منه في هذا الحجم .

ولقد وجد أفوجادرو أن الحجم الجزيئي لأي غاز أو بخار يحتوي على عدد ثابت من الجزيئات وهو 6.02×10^{23} جزيئي لكل مول ويعرف هذا العدد باسم عدد أفوجادرو (Avogadro's Number) ويساوي أيضاً عدد الذرات لكل 1.0 جـم ذرة للعنصر . إذن فالوزن الجزيئي لغاز الأكسجين (32 جرام) هو وزن 6.02×10^{23} جزيئاً من جزيئات الأكسجين ، والوزن الذري له (16 جراماً) تمثل وزن 6.02×10^{23} ذرة من ذرات هذا الغاز .

وتبعاً لقانون أفوجادرو ، إذا كان لدينا إناءان (أ) ، (ب) يحتويان على غازين مختلفين عند نفس الحجم ونفس درجة الحرارة ، وكان الضغط في الإناء الأول أكبر من ضغط الغاز في الإناء الثاني فهذا يعني أن عدد جزيئات الغاز الموجودة في الإناء الأول لابد وأن تكون أكثر من عدد الجزيئات الموجودة في الإناء الثاني لأن الضغط يتناسب طردياً مع عدد جزيئات الغاز . وكلما زاد عدد الجزيئات زاد الضغط وبالمثل إذا اعتبرنا إناءين آخرين (س)،(ص) حجم كل منها (V) يساوي الآخر ويحتويان على غازين مختلفين عند نفس الضغط (P) وكانت درجة حرارة إحداهما أعلى من الآخر فماذا يعني ذلك ؟ إنه يعني أن عدد الجزيئات في الإناءين غير متساو ولابد وأن يحتوي الإناء الساخن على أقل من الجزيئات عن الإناء البارد ، ومن ثم يكون وزن الغاز في الإناء الساخن أقل من وزن الغاز في الإناء البارد . وتعتمد قوة الدفع (أو قوة الدفع إلى أعلى) للبالونات التي تعمل بالغاز الساخن عند حجم ثابت وضغط ثابت على فكرة الاختلاف بين وزني حجمين متساويين من الغاز مقاسان عند نفس الضغط ، عند درجتين مختلفتين من الحرارة ، وتكون :

قوة الدفع = الفرق بين وزني الهواء الساخن الأقل كثافة الذي يملأ به البالون ووزن حجم مماثل من الهواء البارد الأكثر كثافة والمزاغ بواسطة هذا البالون .

5- المعادلة العامة للغازات – القانون العام للغازات

The Ideal Gas Equation – The General Gas Law

من قانون بويل عرفنا أن عند ثبوت درجة الحرارة

$$V \propto \frac{1}{P} \dots\dots\dots (1)$$

ومن قانون شارل عرفنا أن عند ثبوت الضغط

$$V \propto T \dots\dots\dots (2)$$

وبجمع المعادلتين (1) ، (2) في معادلة واحدة نحصل على

$$V \propto \frac{T}{P}$$

$$PV \propto T$$

أو

$$PV = k T$$

$$\frac{PV}{T} = k \dots\dots\dots (3)$$

حيث (k) مقدار ثابت وتعتمد قيمته على كمية الغاز المستخدمة أو على عدد مولاته (n) وعلى طبيعة الغاز كما ذكرنا سابقاً . وحيث إن الحجم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الضغط وعند نفس درجة الحرارة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات (قانون أفوجادرو) وباعتبار أن كمية الغاز المستخدمة هي دائماً 1.0 مول فإنه يتضح أن قيمة الثابت (k) سوف لا تعتمد على طبيعة أو كمية الغاز وتصبح ثابتاً عاماً (universal constant) تعرف باسم (R) وهو الثابت العام للغازات (molar gas constant or universal gas constant) وتصبح المعادلة (3) على الوجه الآتي :

$$\frac{PV}{T} = R$$

$$PV = RT \dots\dots\dots (4)$$

حيث (V) هي الحجم الذي يشغله 1.0 مول من الغاز أو الحجم الجزيئي molar volume عند ضغط قدره (P) ودرجة حرارة مطلقة قدرها (T) . وعند نفس الضغط ودرجة الحرارة يكون حجم عدد (n) من مولات الغاز (v) مساوياً (n) مرة قدر الحجم الجزيئي أي أن $v = nV$ وبذا تكتب المعادلة السابقة على الوجه الآتي :

$$P v = nRT \quad \text{..... (5)} \quad \text{لعدد (n) مول من الغاز}$$

وتعرف أي من المعادلتين (4) و (5) بالمعادلة العامة للغازات أو القانون العام للغازات - ويتضح من هذه المعادلة أنها تتعامل مع أربعة متغيرات في آن واحد وهي الضغط والحجم ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات . والغازات التي تتبع هذه المعادلة تعرف باسم الغازات المثالية (Ideal or Perfect Gases) أما الغازات التي لا تتبع هذه المعادلة أو تتحرف عنها فتعرف باسم الغازات الحقيقية أو غير المثالية (Real or Non-Ideal Gases) وسنتكلم باختصار عن هذه الغازات الأخيرة بعد الانتهاء من دراسة سلوك الغازات المثالية .

وبتطبيق المعادلة العامة للغازات على نفس العينة من الغاز (نفس كمية الغاز أو نفس عدد مولاته N) تحت ظرفين مختلفين من الضغط والحجم ودرجة الحرارة فإنه يمكن كتابتها في الصورة الآتية :

$$\boxed{\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}}$$

بحيث إذا عرفنا خمسة من هذه المتغيرات فإنه يمكن بسهولة حساب المتغير السادس والآخر .

قيمة الثابت العام للغازات Values of Gas Constant (R)

لأستخدام المعادلة العامة للغازات (5) في حل مسائل الغازات المثالية لابد من معرفة قيمة الثابت العام (R). وقبل الدخول في التفاصيل نحب أن نؤكد أن (R) لابد وأن يكون لها وحدات الطاقة (Energy) لكل درجة مول ويتضح ذلك مما يلي:
من المعادلة (5) نجد أن

$$R = \frac{PV}{nT}$$

أي أن (R) لابد وأن تأخذ وحداتها من الوحدات التي نعبر بها عن الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة المطلقة (T) وعدد المولات (n).

$$\therefore \text{وحدات (R)} = \frac{\text{وحدات الضغط} \times \text{الحجم}}{\text{عدد المولات} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$\text{وحيث أن وحدات الضغط هي } \frac{\text{القوة}}{\text{المساحة}} = \frac{\text{القوة}}{(\text{طول})^2}$$

ووحدات الحجم هي (طول)³

$$\therefore \text{وحدات (R)} = \frac{\text{القوة} \times (\text{طول})^3}{(\text{طول})^2 \times \text{مول} \times \text{درجة الحرارة المطلقة}}$$

$$= \frac{\text{القوة} \times \text{الطول}}{\text{مول} \times \text{درجة}} = \frac{\text{الطاقة}}{\text{مول} \times \text{درجة}}$$

$$\text{أي } \text{Energy} \cdot \text{degree}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ويجب أن يعرف الطالب من الآن أنه في جميع استخدامات الكيمياء الفيزيائية يكون لحاصل ضرب الضغط × الحجم (PV) دائما وحدات الطاقة وتكون درجة الحرارة المستخدمة في تعيين قيمة (R) هي طبعا الدرجة المطلقة ، أما وحدات الطاقة فيمكن أن تكون (1) اللتر-جو (2) الأرج (3) الجول (4) الكالوري وغيرها.

1- قيمة (R) باللتر جو Litre - atmosphere

باعتبار حجم 1.0 مول من غاز مثالي عند الظروف القياسية (م.ض.د) يكون الحجم = 22.414 لترًا والضغط = 1.0 جو ودرجة الحرارة المطلقة = 273.15 .

$$R = \frac{PV}{Tn} \quad \text{وحيث أن}$$
$$= \frac{(22.414\text{L})(1\text{atm})}{(273.15\text{K})(1\text{mol})}$$
$$= 0.082057 \text{ Liter} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

وباختصار هذا الرقم إلى رقمين معنويين فقط (2 Significant figures) سنكتفي بالتعويض عن قيمة (R) بالرقم $0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

2- قيمة (R) بالأرج Erg

في هذه الحالة يجب التعويض عن الضغط بوحدات سم . جم . ثانية (cgs) أي بالداين /سم² $\left(1 \text{ atm} = 1.0132 \times 10^6 \frac{\text{dyne}}{\text{cm}^2}\right)$ ولقد سبق اشتقاق هذه القيمة عند الكلام على الضغط الجوي . ويعبر عن الحجم بالسـم³ بدلاً من اللتر ، وتكون (R)

$$R = \frac{(22414 \text{ cm}^3) (1.0132 \times 10^6 \text{ dyne})}{(273.15\text{K}) (1\text{mol}) (\text{cm}^2)}$$
$$= 8.314 \times 10^7 (\text{dyne} \cdot \text{cm}) \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= 8.314 \times 10^7 \text{ Erg} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3- قيمة (R) بالجول Joule

حيث إن الجول = 10^7 أرج فيتضح أن $\text{Joule} = 10^7 \text{ Erg}$
 $R = 8.314 \text{ Joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

أو يمكن باتباع النظام العالمي للوحدات (SI System) الحصول على قيمة (R) بالجول على الوجه الآتي .

نعوض عن قيمة الضغط الجوي بالباسكال ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)

وعن الحجم الجزيئي بالمتر المكعب ($V = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$)
وعن درجة الحرارة بالدرجة المطلقة ($T = 273.15 \text{ K}$) كالمعتاد فنحصل على

$$R = \frac{(22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3) (1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})}{(273.15 \text{ K}) (1 \text{ mol})}$$
$$= 8.314 (\text{m}^3 \cdot \text{Pa}) \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

وحيث إن : $\text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2}$ فإنه يتضح أن

$$\text{m}^3 \cdot \text{Pa} = \text{m}^3 \times \frac{\text{N}}{\text{m}^2} = \text{N} \cdot \text{m} = \text{Joule}$$

$$\therefore R = 8.314 \text{ Joule K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4- قيمة (R) بالكالوري Calorie

حيث إن $1 \text{ Calorie} = 4.184 \text{ Joule}$

$$\therefore R = \frac{8.314 \text{ Joule} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{4.184 \text{ Joule} \cdot \text{Cal}^{-1}} = 1.987 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$\cong 2.00 \text{ Cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ويتضح أن (R) لها قيم متعددة حسب طبيعة الوحدات المستخدمة في التعبير عنها
بما يلائم التطبيقات المختلفة . ففي مسائل تمدد الغازات حيث يعبر عن الضغط
بالجو وعن الحجم باللتر يجب استخدام قيمة (R) بوحدات اللتر جو ، وفي عمليات
حساب الشغل الميكانيكي أو الطاقة المبذولة نتيجة لتحرك مكبس إلى أعلى أو إلى
أسفل تؤخذ قيمة (R) بالأرج مثلاً ، وفي عمليات حساب الطاقة في الخلايا
الكهربائية حيث يعبر عن فرق الجهد بالفولت وعن كمية الكهرباء بالكولومب نأخذ
قيمة (R) بالجول ($1 \text{ Joule} = \text{Coulomb} \cdot \text{Volt}$) وفي مسائل الكيمياء الحرارية
والثرموديناميكا يعبر عن (R) بالكالوري وهكذا .

استخدام المعادلة العامة للغازات لتعيين كثافة الغازات وأوزانها الجزيئية Gas Density & Molecular Weights Determination

من المعادلة العامة للغازات $PV = n R T$

ولتذكرة الطالب فإنه يمكن دائماً الحصول على عدد المولات (n) ، بقسم كتلة الغاز (m) بالجرامات على الوزن الجزيئي للغاز (M) جرام . مول⁻¹ ، أي أن

$$n = \frac{m(\text{gm})}{M(\text{gm.mol}^{-1})}$$
$$= \frac{m}{M} \text{mol}$$

وبالتعويض في المعادلة العامة للغازات نحصل على المعادلة :

$$PV = m \cdot \frac{RT}{M}$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة يمكننا الوصول إلى الصورة الآتية :

$$P = \left(\frac{m}{V} \right) \frac{RT}{M}$$

وهذه الكمية الموجودة بين قوسين وهي ناتج قسمة وزن الغاز على حجمه معروفة لدينا ، وهي كثافة الغاز (d) ، وتصبح المعادلة كالآتي .:

$$P = d \cdot \frac{RT}{M}$$

أو

$$d = \frac{PM}{RT} \dots\dots\dots(6)$$

ويتضح من هذه المعادلة الأخيرة أنه يمكن تعيين كثافة أي غاز من معرفة وزنه الجزيئي وضغطه ودرجة حرارته أو يمكن الحصول على الوزن الجزيئي للغاز من معرفة كثافته تحت ظروف معينة ، وبفرض أن الغاز يسلك سلوكا مثاليا أي يتبع المعادلة العامة للغازات .

6- قانون دالتون للضغوط الجزئية Dalton's Law of Partial Pressures

ويختص هذا القانون بمخاليط الغازات المثالية ، وينص على : " لخليط من غازات عند درجة حرارة معينة يكون الضغط الكلي للخليط مساوياً لمجموع الضغوط الجزئية للمكونات " ، ويعرّف الضغط الجزئي للغاز بأنه ذلك الضغط الذي تعمله جزيئات الغاز فيما لو شغل الوعاء لوحده عند درجة الحرارة ذاتها " أي أنه إذا كان لدينا خليط من 3 غازات (1)، (2)، (3) فإن :

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

وترمز P_{tot} إلى الضغط الكلي للخليط ، P_1 الضغط الجزئي للغاز رقم 1 ، P_2 الضغط الجزئي للغاز رقم 2 ، P_3 الضغط الجزئي للغاز 3 وهكذا .

ولفهم هذا القانون نفرض أن لدينا عدد n_1 مول من الغاز (1) ، عدد n_2 مول من الغاز (2) وعدد n_3 مول من الغاز رقم (3) ولدينا هذه الغرفة التي ندرس فيها حجمها V متراً مكعباً . ولنفرض أننا أفرغنا هذه الغرفة أولاً من الهواء الذي بداخلها أي يصبح الضغط فيها صفراً . ثم سمحنا لعدد n_1 مول من جزيئات الغاز الأول فقط بالدخول - ماذا تكون النتيجة ؟ فإن هذه الجزيئات سوف تتحرك في جميع الاتجاهات حركة لا نظامية كما نعرف إلى الأمام وإلى الخلف وإلى اليمين وإلى اليسار وإلى أعلى وإلى أسفل وسوف تصطدم بجدران هذه الغرفة وتحدث عليها ضغطاً قدره (P_1) يعرف باسم الضغط الجزئي للغاز (1) . والآن نفرغ الغرفة مرة ثانية ونسمح لعدد (n_2) من جزيئات الغاز (2) فقط بالدخول إلى الغرفة ، فإنه سوف تتحرك بنفس الطريقة السابقة وتحدث داخل الغرفة ضغطاً خاصاً بها قدره (P_2) يعرف باسم الضغط الجزئي للغاز رقم (2) ثم نفرغ الغرفة مرة ثالثة ونسمح لعدد (n_3) من جزيئات الغاز الثالث بالدخول ، فتحدث داخل الغرفة ضغطاً جزئياً خاصاً بها قدره (P_3) . ثم نفرغ للمرة الأخيرة ونسمح لعدد (n_1) من الغاز (1) + عدد (n_2) من الغاز رقم (2) + عدد (n_3) من الغاز رقم (3) بالدخول إلى الغرفة مرة واحدة ماذا يحدث فإن مخلوط هذه الغازات الثلاثة سوف يحدث ضغطاً كلياً قدره (P) فنجد أن :

الضغط الكلي للخليط (P) = مجموع الضغوط الجزئية للمكونات
أي أن :

$$P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3$$

وبذا يكون الضغط الجزئي للغاز (الأول مثلا) هو ذلك الضغط الذي تعمله
جزيئات هذا الغاز لو أنها وجدت في حجم المخلوط على حده عند نفس درجة
الحرارة ... هكذا .

ويمكن تحقيق العلاقة السابقة أو إثبات قانون دالتون للضغوط الجزئية بتطبيق
المعادلة العامة للغازات على كل من الغازات الثلاثة على حده وكذلك على الخليط
على الوجه التالي :

(1) لعدد (n₁) مول من الغاز (1)

$$P_1 V = n_1 RT \quad \therefore n_1 = \frac{P_1 V}{RT}$$

(2) لعدد (n₂) مول من الغاز (2)

$$P_2 V = n_2 RT \quad \therefore n_2 = \frac{P_2 V}{RT}$$

(3) لعدد (n₃) مول من الغاز (3)

$$P_3 V = n_3 RT \quad \therefore n_3 = \frac{P_3 V}{RT}$$

(4) لعدد (n_{total}) من الخليط

$$P_{\text{tot}} V = n_{\text{total}} RT \quad \therefore n_{\text{total}} = \frac{P_{\text{tot}} V}{RT}$$

(5) وحيث أن $n_{\text{total}} = n_1 + n_2 + n_3$

∴ بالتعويض من (1) ، (2) ، (3) ، (4) في المعادلة (5) نحصل على :

$$\frac{P_{\text{tot}} V}{RT} = \frac{P_1 V}{RT} + \frac{P_2 V}{RT} + \frac{P_3 V}{RT}$$

وبأخذ $(\frac{V}{RT})$ كعامل مشترك

$$P_{\text{tot}} \frac{V}{RT} = (P_1 + P_2 + P_3) \frac{V}{RT}$$

وهذا هو قانون دالتون للضغوط الجزئية

$$\therefore P_{\text{tot}} = P_1 + P_2 + P_3$$

والآن بعد أن فهمنا المقصود بالضغط الجزئي للغاز - نجيب على السؤال كم يكون اشتراك جزيئات الغاز الأول مثلا في الضغط الكلي للخليط ؟ أو ما هي علاقة الضغط الجزئي للغاز الأول (P_1) بالنسبة للضغط الكلي للخليط (P_{tot}) ؟ هل يشترك كل من الغازات الثلاثة بنسبة الثلث في الضغط الكلي ؟ والإجابة طبعاً بالنفي لأن هذا لا يكون صحيحاً إلا إذا تساوت عدد الجزيئات أي تكون $n_1 = n_2 = n_3$ ولكن نظراً لأن كلا منهما يختلف عن الآخر فسوف يكون اشتراك كل غاز في الضغط الكلي بنسبة عدد جزيئاته في الخليط وللوصول إلى العلاقة الكمية بين الضغط الجزئي لأي غاز والضغط الكلي نطبق المعادلات السابقة مرة ثانية :
من المعادلات (1) ، (2) ، (3)

$$P_1 = \frac{n_1 RT}{V} ; \quad P_2 = \frac{n_2 RT}{V} ; \quad P_3 = \frac{n_3 RT}{V}$$

$$P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{total}} RT}{V} \quad \text{من المعادلة (4)}$$

وبقسمة (P_1) مثلاً على (P_{tot}) نحصل على

$$\frac{P_1}{P_{\text{tot}}} = \frac{\frac{n_1 RT}{V}}{\frac{n_{\text{total}} RT}{V}} = \frac{n_1}{n_{\text{total}}} = \chi_1$$

أي أن النسبة بين الضغط الجزئي للغاز الأول مثلاً (P_1) والضغط الكلي (P_{tot}) = النسبة بين عدد جزيئات المركبة : عدد الجزيئات الكلية ويعرف هذا

الكسر باسم الكسر الجزيئي للغاز (1) (Mole fraction or Molar fraction) ويرمز له عادة بالرمز χ_1

$$\therefore P_1 = P_{\text{tot}} \chi_1 \dots\dots\dots(6)$$

أي أنه يسهل حساب الضغط الجزئي للغاز من معرفة الضغط الكلي والكسر الجزيئي للغاز في الخليط .

وبالمثل يمكن الوصول إلى علاقات مماثلة بالنسبة للغاز رقم (2) أو رقم (3)

وتكون :

$$\therefore P_2 = P_{\text{tot}} \chi_2 \dots\dots\dots(7)$$

$$\chi_2 = \text{الكسر الجزيئي للغاز الثاني وتساوي} \frac{n_2}{n_1 + n_2 + n_3}$$

$$\therefore P_3 = P_{\text{tot}} \chi_3 \dots\dots\dots(8)$$

$$\chi_3 = \text{الكسر الجزيئي للغاز الثاني وتساوي} \frac{n_3}{n_1 + n_2 + n_3}$$

ومن الطريف معرفة أن مجموع الكسور الجزيئية في الخليط لا بد وأن يساوي واحداً صحيحاً أي أن

$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 = 1$$

فإذا كان لدينا خليط من غازين وليكن الأكسجين والنيتروجين في الهواء الجوي وعرف أن نسبة الأكسجين إلى النيتروجين فيه 1 : 4 فمعنى ذلك

$$\chi_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{1}{1+4} = \frac{1}{5}$$

$$\chi_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{4}{1+4} = \frac{4}{5}$$

$$\chi_{O_2} + \chi_{N_2} = 1 \quad \text{وواضح جداً أن}$$

طريقة الكسر الجزيئي هي إحدى تعبيرات التركيز الهامة في المحاليل الكيميائية .

فائدة أو استخدامات قانون دالتون للضغوط الجزئية

لقانون دالتون للضغوط الجزئية فوائد كثيرة في الكيمياء الفيزيائية ومن أهمها استخدامه في تعيين حجوم وضغوط الغازات المجموعة فوق سطح السوائل مثل الماء . ولتقريب ذلك إلى الذهن يحضر غاز الأكسجين أو النيتروجين في المعمل ويجمع في مخابير فوق سطح الماء بالإزاحة السفلية له . وحينئذ يكون الغاز المجموع هو خليط من الأكسجين مثلاً وبخار الماء ويكون الضغط الذي يقاس عنده حجم الغاز هو الضغط الكلي للمخلوط وليس ضغط غاز الأكسجين فقط وللحصول على ضغط الأكسجين الجاف لابد وأن يطرح ضغط بخار الماء المشبع عند درجة حرارة التجربة ويوضح جدول رقم (1-9) الضغط البخاري للماء عند درجات حرارة مختلفة :

جدول رقم (1-9)

الضغط البخاري للماء عند درجات حرارة مختلفة

Temperature (°C)	Vapor Pressure (torr)	Temperature (°C)	Vapor Pressure (torr)
0	4.6	28	28.3
5	6.5	29	30.0
10	9.2	30	31.8
15	12.8	35	42.2
16	13.6	40	55.3
17	14.5	45	71.9
18	15.5	50	92.5
19	16.5	60	149.4
20	17.5	70	233.7
21	18.6	80	355.1
22	19.8	90	525.8
23	21.1	100	760.0
24	22.4	110	1074.6
25	23.8	150	3570.5
26	25.2	200	11659.2
27	26.7	300	64432.8

مثال :

جمعت 200cm^3 من غاز فوق سطح الماء عند درجة 25°C فأصبح الغاز مشبعاً ببخار الماء وكان الضغط الكلي للخليط = 750 مم زئبق . فإذا علم أن الضغط البخاري للماء عند 25°C = 24 مم زئبق احسب حجم الغاز الجاف عند ضغط قدره 760 مم زئبق وكذلك احسب عدد جزئيات الغاز ، بفرض أن الغاز وبخار الماء يسلكان سلوكاً مثالياً .

الحل :

يتضح أن لدينا خليطاً من الغاز + بخار الماء المشبع والضغط الكلي لهما = 750 مم
∴ حسب قانون دالتون للضغوط الجزئية يكون

ضغط الغاز الجاف = الضغط الكلي - ضغط بخار الماء

$$= 750 - 24 = 726 \text{ مم زئبق}$$

وهذا هو ضغط الغاز الجاف الذي يشغل حجماً قدره 200cm^3 .

ثم نطبق قانون بويل لمعرفة حجم الغاز الجاف عند ضغط 760 مم زئبق

$$P_1 V_1 = P_2 V_2$$

حيث إن درجة الحرارة لم تتغير

$$200 \times 726 = V_2 \times 760$$

$$\therefore V_2 = \frac{200 \times 726}{760} = 191 \text{ cm}^3$$

لحساب عدد الجزئيات تطبق المعادلة العامة للغازات

$$P V = n R T$$

$$\left(\frac{726}{760} \text{ atm} \right) \left(\frac{200}{1000} \text{ L} \right) = n (0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (273.15 + 25\text{K})$$

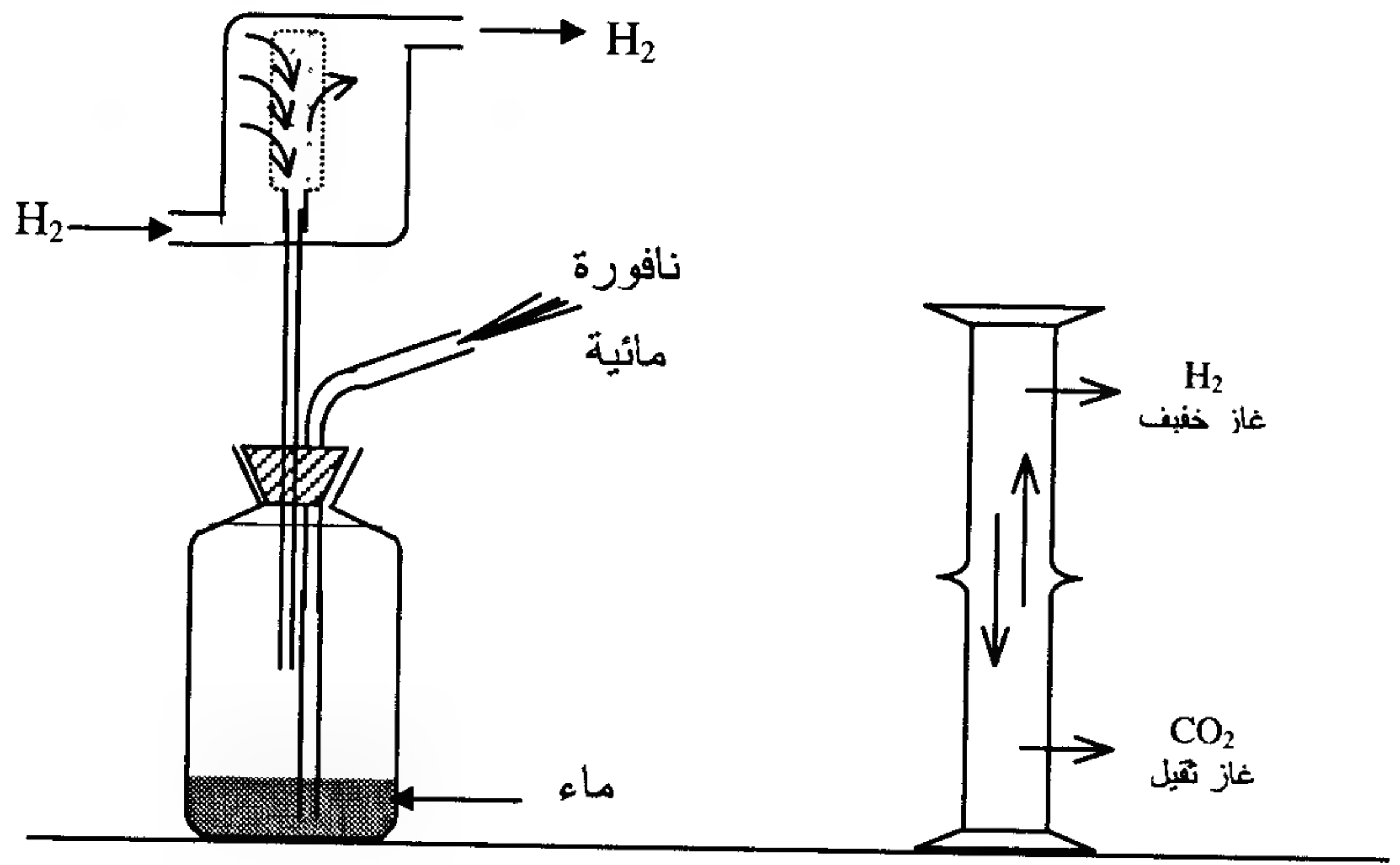
$$\therefore n = \frac{\left(\frac{726}{760} \text{ atm} \right) \left(\frac{200}{1000} \text{ L} \right)}{(0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (298.15\text{K})}$$

$$= 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

7- قانون جراهام لانتشار الغازات Graham's Law of Diffusion

الانتشار (Diffusion) ظاهرة شائعة ومعروفة ونقصد بها عملية انتقال الكتلة (Mass Transfer) أو انتقال جزيئات المادة من وسط ذي تركيز عال إلى وسط ذي تركيز منخفض وتستمر العملية بانتظام حتى يختفي فرق التركيز بين الوسطين . والانتشار موجود في المواد الصلبة وفي المحاليل ولكنه أكثر شيوعا في الغازات . ضع نقطة من حبر فوق سطح ماء موضوع في كأس وبدون أن تحرك الماء راقب ماذا يحدث لنقطة الحبر ؟ هل تبقى مقيدة الحركة محدودة في مكانها ؟ بالطبع لا فإن مادة الحبر سوف تنتشر في جميع الاتجاهات وتستمر عملية الانتشار حتى يتلون ماء الكأس بأكمله بلون مادة الحبر . ضع قطعة من السكر بعناية في قاع كأس يحتوي على قليل من الماء ولا تقلب المحلول - ماذا يحدث ؟ هل يذوب السكر ويبقى في مكانه في قاع الإناء ؟ لا طبعا بل أن جزيئات السكر سوف تنتشر من أسفل إلى أعلى وفي كل الجهات من منطقة التركيز العالي إلى منطقة التركيز المنخفض وسوف نشعر بعد ذلك بمذاق السكر على السطح بعد فترة وجيزة - هل الانتشار قاصر على المحاليل ؟ والإجابة بالنفي إذ أن الانتشار أكثر ما يكون في الغازات وهذا ليس مستغربا ، فجزيئات الغاز حرة الحركة ، ضعيفة التجاذب فيما بينها ويمكنها أن تنتقل من مكان إلى آخر بدون قيود أو حدود ، وكل من يمكنه تمييز الروائح الذكية الصادرة من الورد والأزهار أو من عطر اصطناعي على بعد مسافات ليست صغيرة أو يمكنه تحديد مكان معمل الكيمياء العامة في الكلية من على بعد كاف وذلك من الرائحة الكريهة المميزة لغاز كبريتيد الهيدروجين الصادرة منه . وهناك تجارب معملية بسيطة تثبت انتشار الغازات من أعلى إلى أسفل أو من أسفل إلى أعلى بصرف النظر عن الجاذبية الأرضية وتثبت أيضا أن الغاز الخفيف ينتشر أسرع من الغاز الثقيل . تصور مثلا أننا قلبنا مخبرا مملوءا بغاز خفيف مثل الهيدروجين على مخبار مملوء بغاز ثقيل مثل ثاني أكسيد الكربون أي تكون الفوهة على الفوهة كما في الشكل (5-9) وانتظرنا لمدة نصف ساعة على الأكثر لنرقب النتيجة . هل يبقى كل من الغازين في مكانه ؟ لا بل

تنتقل جزيئات الهيدروجين الخفيفة من أعلى إلى أسفل وتنتشر في المخبر السفلي ،
وتنتشر جزيئات ثاني أكسيد الكربون (الغاز الثقيل) إلى أعلى رغم الجاذبية
الأرضية وتستمر عملية الانتشار تلقائياً حتى يمتلئ المخبران في النهاية بخليط
متجانس من الغازين . وليس من العسير على الطالب أن يكشف عن وجود كل من
الغازين في المخبرين بتقريب شظية متوهجة التي تحدث فرقة مع الهيدروجين أو
بالرج الشديد مع محلول ماء الجير الذي يتعكر بفعل ثاني أكسيد الكربون .



ب
إثبات انتشار الغازات - الغاز الخفيف ينتشر
أسرع من الغاز الثقيل
شكل (9-6)

أ
إثبات انتشار الغازات
شكل (9-5)

وفي التجربة الثانية لإثبات الانتشار ركب الجهاز البسيط الموضح بالشكل
(9-6) ويتركب أساساً من أنبوبة مسامية (Porous tube) يمتد طرفها داخل
زجاجة تحتوي على قليل من الماء ومغطاة بسداد مطاطي محكم ينفذ منه أيضاً
أنبوبة جانبية رفيعة يكون إحدى طرفيها مغموساً في الماء داخل الزجاجة وطرفها
الآخر الموجود خارج الجهاز مسحوب على هيئة قطارة ويراعى أن يكون طرف
الأنبوبة المسامية فوق سطح الماء . وتحاط هذه الأنبوبة المسامية بغلاف خارجي
يمر فيه تيار من الهيدروجين (غاز خفيف) أو من ثاني أكسيد الكربون (غاز أثقل

من الهواء) وتُقارن النتيجة في الحالتين فنلاحظ أنه في حالة إمرار غاز الهيدروجين حول الأنبوبة المسامية تصاعد الماء في الأنبوبة الجانبية الضيقة ويندفع إلى الخارج من فتحتها الضيقة على هيئة رذاذ مستمر . بينما في حالة استخدام غاز ثاني أكسيد الكربون نشاهد دخول تيار من الهواء من الخارج إلى داخل الزجاجاة خلال الأنبوبة الجانبية الضيقة ويظهر في صورة فقاعات متتابعة تشاهد خلال الماء وهذه التجربة تثبت أن سرعة انتشار غاز الهيدروجين إلى داخل الزجاجاة خلال الأنبوبة المسامية أكثر من سرعة انتشار الهواء من الداخل إلى الخارج فيزداد الضغط داخل الزجاجاة عن الضغط الجوي ويشاهد خروج الماء من الزجاجاة خلال الأنبوبة الضيقة . ونظراً لأن سرعة انتشار جزيئات غاز ثاني أكسيد الكربون إلى الداخل أقل من سرعة انتشار جزيئات الهواء إلى الخارج فتكون النتيجة أن يقل الضغط داخل الزجاجاة ويشاهد دخول الفقاعات الهوائية المتتابعة .

وفي هذا المجال يجب التفرقة بين مصطلحين هما الانتشار (Diffusion) والانبثاق (Effusion) أما الانتشار فقد عرفناه وهو الانتقال الجماعي لجزيئات المادة من مكان إلى آخر يعني أن العملية تحدث على نطاق واسع - (Macro Scale) أما الانبثاق فهو عملية انتقال جزيئات الغاز واحد تلو الآخر خلال الأنبوبة المسامية أو خلال فتحة ضيقة جداً أي أنه يحدث على نطاق جزيئي - (Micro Scale) ومن حسن الحظ أن عمليتي الانتشار والانبثاق تتبعان نفس القوانين وأهمها قانون جراهام لانتشار الغازات Gmham's Law of Diffusion – Effusion

ولقد أجرى جراهام دراسات عديدة على عملية انتشار الغازات وتوصل إلى القانون الآتي : " يتناسب معدل انتشار (أو انبثاق) الغازات تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافتها "

أي أنه تحت ظروف معينة (ظروف مقارنة - نفس درجة الحرارة ونفس فرق الضغط) إذا كانت (r_1) ترمز إلى معدل انتشار الغاز الذي كثافته (d_1)، (r_2) ترمز

إلى معدل انتشار الغاز الذي كثافته (d_2) تبعاً لهذا القانون يكون تحت نفس الظروف

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}}$$

وبضرب الكثافة (d) وزن اللتر من الغاز $11.2 \times$ وبفرض أننا نعمل تحت م.ض.د فيكون وزن 11.2 لتراً من الغاز عند هذه الظروف هي الكثافة البخارية للغاز .

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{11.2 \times d_2}{11.2 \times d_1}} = \sqrt{\frac{\text{vap} d_2}{\text{vap} d_1}}$$

أي أن معدل انتشار الغازات يتناسب عكسياً مع الجذر التربيعي للكثافة البخارية .
وحيث إن الوزن الجزيئي $= 2 \times$ الكثافة البخارية
فإنه بضرب كل من البسط والمقام $2 \times$ نحصل على

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

وتشير M_1 ، M_2 إلى الأوزان الجزيئية للغازين 1، 2 على الترتيب . ومن هذه المعادلة يتضح أن معدل انتشار الغاز الخفيف مثل الهيدروجين يكون أكبر من معدل انتشار الغاز الثقيل مثل الأكسجين .
كم مرة يكون معدل انتشار الهيدروجين أكبر من معدل انتشار الأكسجين تحت نفس الظروف ؟

$$\frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{M_{O_2}}{M_{H_2}}} \quad \frac{r_{H_2}}{r_{O_2}} = \sqrt{\frac{32}{2}} = \sqrt{16} = 4$$

أي أن سرعة انتشار غاز الهيدروجين تعادل 4 مرات سرعة انتشار غاز الأكسجين تحت نفس الظروف .

أما بالنسبة لزمن الانتشار t_1 أو t_2 اللازم لقطع مسافة محددة بواسطة الغاز فإنه يتناسب عكسياً مع الانتشار أي أن زمن انتشار الغاز السريع يكون أقل من زمن انتشار الغاز البطيء ومن ثم يصبح قانون جراهام في الصورة الآتية :

$$\frac{t_2}{t_1} = \frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

فائدة قانون جراهام لانتشار الغازات أو استخداماته Uses and Applications

يستخدم قانون جراهام لانتشار الغازات في :

أ- تعيين كثافة الغازات ومن ثم أوزانها الجزيئية

إذ تقارن معدل انتشار الغاز مجهول الكثافة بمعدل انتشار غاز معلوم الكثافة والوزن الجزيئي وبالتطبيق المباشر للقانون نحصل على كثافة الغاز المجهول ومن ثم تعرف وزنه الجزيئي .

ب- فصل مخاليط الغازات Separation of Gas Mixtures

وأهم استخداماته هو في فصل مخاليط النظائر Isotopes فمن المعروف أن كثيراً من العناصر توجد في أكثر من نظير (النظائر ذرات للعنصر الواحد لها نفس العدد الذري ولكن عدد الكتلة لها يختلف نتيجة اختلاف عدد النيوترونات على النواة ولذا فهي تتشابه كيميائياً ولكن تختلف عن بعضها البعض في الصفات الفيزيائية) ويكون للهيدروجين ثلاثة نظائر هي :

(1) الهيدروجين الخفيف المعروف بإسم بروتيوم (Protium)

عدده الذري = 1 عدد الكتلة = 1 عدد النيوترونات على النواة = صفر

(2) الهيدروجين الثقيل المعروف بإسم ديوتريوم (Deuterium)

عدده الذري = 1 عدد الكتلة = 2 عدد النيوترونات على النواة = 1

(3) الهيدروجين الأثقل المعروف بإسم تريتيوم (Tritium)

عدده الذري = 1 عدد الكتلة = 3 عدد النيوترونات على النواة = 2

ولليورانيوم مثلاً عدة نظائر وأشهرها اليورانيوم الطبيعي الأكثر شيوعاً والمعروف باسم يورانيوم -238 ($^{238}_{92}\text{U}$) واليورانيوم القابل للانشطار (Fissionable). اليورانيوم -235 ($^{235}_{92}\text{U}$) وهذا الأخير موجود بنسبة ضئيلة جداً لا تتجاوز 0.7 % في اليورانيوم الطبيعي . وأثناء الحرب العالمية الثانية ، وتحت الضغط المتزايد لدول المحور الثلاث ألمانيا واليابان وإيطاليا والتهديد باكتساح العالم - توصلت أبحاث علماء دول الحلفاء (أمريكا وأوروبا وغيرهم) من فصل اليورانيوم -235 المادة الفعالة في القنبلة الذرية من اليورانيوم الطبيعي -238 (والذي لم يعرف استخدامه في ذلك الوقت في تصنيع القنبلة) بكميات تكفي لصناعة أول قنبلتين ذريتين في التاريخ . وتمت عمليات الفصل بتحويل اليورانيوم إلى مركب سداسي فلوريد اليورانيوم UF_6 وهو غاز عند درجة حرارة الغرفة وتعريض هذا الغاز إلى عمليات الانبثاق المتتابع خلال حواجز مسامية تبعاً لقانون جراهام لانتشار الغازات . وبإجراء عملية الانبثاق عدة آلاف المرات تم فصل اليورانيوم -235 من اليورانيوم الطبيعي -238 بنجاح . وبإلقاء القنبلتين الذريتين على مدينتي هيروشيما وناجازاكي باليابان في أغسطس 1945 كانت نهاية الحرب العالمية الثانية وانتصار دول الحلفاء على دول المحور ، ولكنها كانت نهاية مأساوية ودائمة بالنسبة للجنس البشري مازلنا نعاني منها حتى اليوم .

Kinetic Theory of Gases

8- نظرية الحركة للغازات

(Kinetic Molecular Theory)

أو نظرية الحركة الجزيئية للغازات

كان للتشابه الكبير بين الغازات ، إذ أنه وجد أن الغازات المثالية كلها تسلك سلوكاً متماثلاً وتطيع قوانين الغازات التجريبية المعروفة ، مثل قانون بويل وشارل وجاي لوساك والمعادلة العامة للغازات .

الفضل في التفكير في أنه توجد نظرية أصلية أشمل وأعمق من هذه القوانين التجريبية (Empirical) بل هي الأساس الحقيقي لسلوك الغازات ولقد اكتشفها ماكسويل وبولتزمان وكلاوزيوس (Maxwell , Boltzmann & clausius)

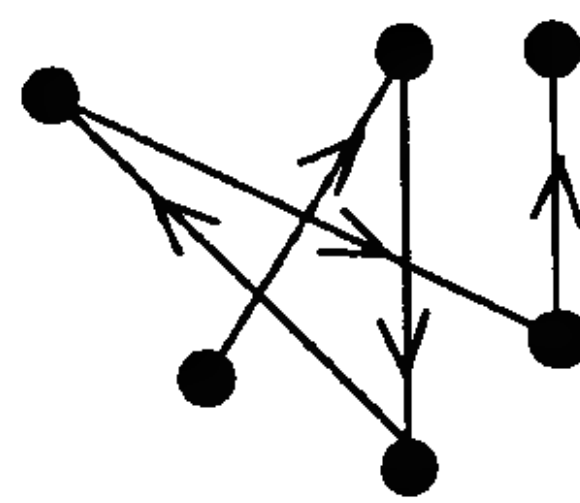
وغيرهم سنة 1850-1880 وسميت بعد ذلك بنظرية الحركة للغازات . وعندما نتطرق إلى هذه النظرية بالدراسة فنجد أن لها جانبين - جانباً كيفياً أو نوعياً (Qualitative) وجانباً كمياً (Quantitative) . أما الجانب الأول فهو المعروف بفروض النظرية إذ أن لكل نظرية فروضها التي تبين معالم حدودها وتعبر عن محتوياتها ، أما الجانب الآخر فهو اشتقاق معادلة رياضية كمية يتم على أساسها تفسير سلوك الغازات المثالية .

أولاً - فروض نظرية الحركة Assumptions or Postulates

ونلخص فروض هذه النظرية في النقاط الآتية :

1- تتكون جميع الغازات من دقائق صغيرة جداً ، كروية الشكل ، لا ترى بالعين ولا بالميكروسكوب تعرف باسم الجزيئات (Molecules) وتكون هذه الجزيئات دائماً بعيدة عن بعضها البعض قليلة التجاذب فيما بينها ويكون حجمها صغيراً جداً بالنسبة للحجم الكلي الذي يشغله الغاز .

2- هذه الجزيئات تكون دائماً في حركة مستمرة عند درجات الحرارة فوق الصفر المطلق وتتحرك في خطوط مستقيمة بحركة لا نظامية (Random motion) أي في جميع الاتجاهات (أنظر الشكل 7-9) .

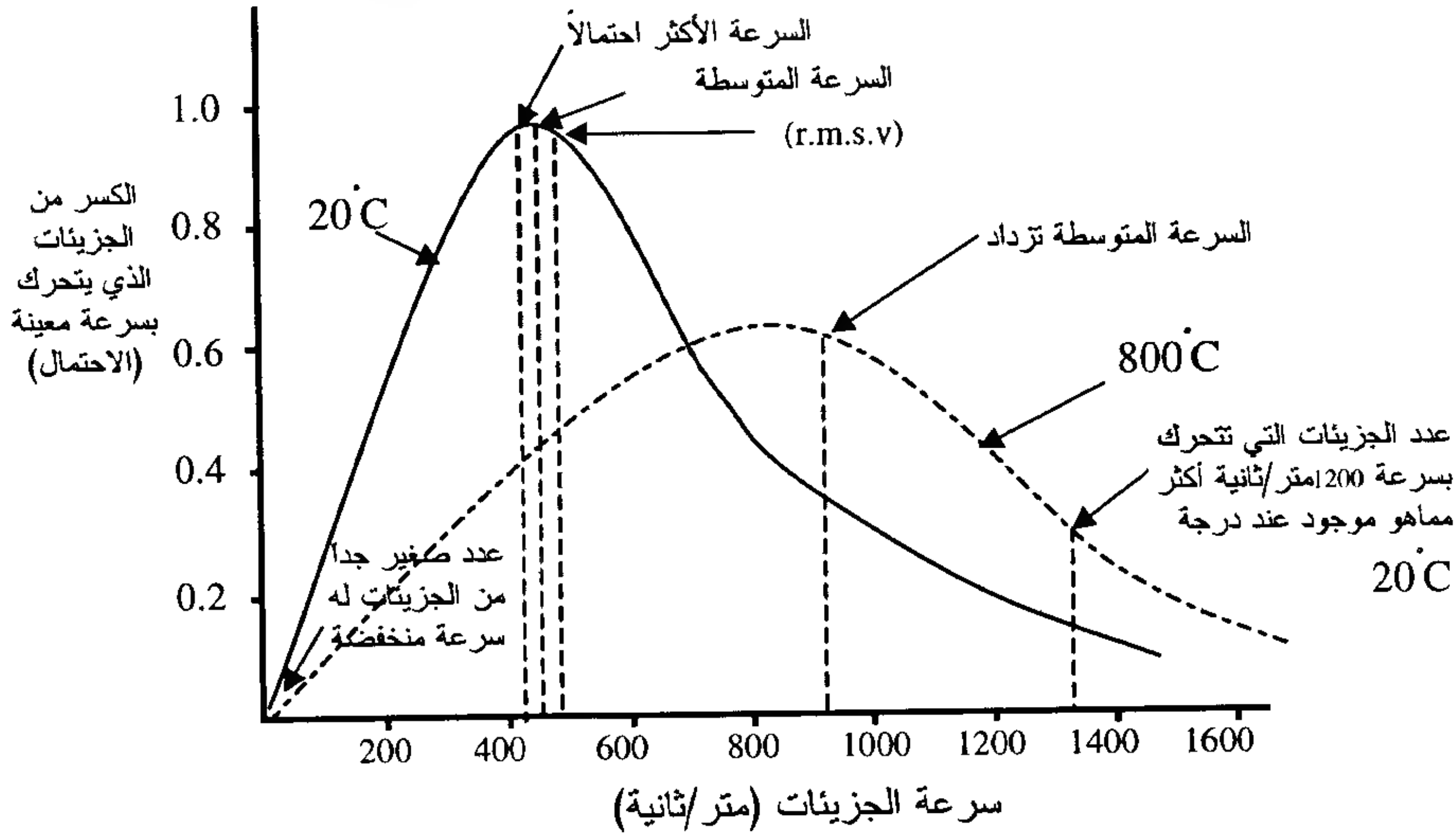


شكل (7-9)

3- هذه الجزيئات تامة المرونة (Perfectly Elastic) أي لا تفقد شيئاً من طاقة حركتها أو من كمية التحرك لها (Momentum) حينما تصطدم (أو تحتك) ببعضها البعض أو بجدران الإناء الحاوي لها .

4- ضغط الغاز ما هو إلا نتيجة اصطدام هذه الجزيئات بجدران الإناء الحاوي لها وارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة الجزيئات وإذا ظل حجم الغاز ثابتاً تزداد عدد الضربات في الثانية على جدران الإناء ومن ثم يزداد الضغط وهذا يفسر لنا بطريقة كيفية قانون الضغط لجاي لوساك ، أما إذا زاد حجم الإناء الحاوي للغاز عند ثبوت درجة الحرارة ، ازدادت المسافة التي تقطعها الجزيئات بين الجدران ،، ونظراً لثبات السرعة فإن عدد الاصطدامات في الثانية تقل عن الحالة الأولى أي يقل الضغط ، وهذا يفسر لنا بطريقة كيفية قانون بويل للغازات .

5- تزداد السرعة المتوسطة (Average Velocity) لجزيئات الغاز بارتفاع درجة الحرارة وتقل بخفضها . وفي الواقع نجد أن جزيئات الغاز عند درجة حرارة معينة ولتكن 20°C لا تسير كلها بسرعة واحدة ولكنه نتيجة لحدوث الاصطدام بين جزيئات الغاز فإنه يحدث توزيع للسرعة منها كما هو مبين بمنحنى توزيع السرعة لماكسويل (Maxweel) الموضح بشكل رقم (8-9) ويتضح من هذا المنحنى أن جزيئات الغاز عند أية درجة حرارة يمكنها أن تتحرك بسرعة تبدأ قيمتها من الصفر إلى قيم عالية جداً . وأن الغالبية العظمى لهذه الجزيئات تتحرك بسرعة متوسطة (Mean or Average velocity) وهي تقابل تقريباً النهاية العظمى للمنحنى أي تقريباً السرعة الأكثر احتمالاً (Most probable velocity) أو أكبر كسر من عدد الجزيئات يتحرك بهذه السرعة (حوالي 400 متر/ثانية على المنحنى الخاص بالأكسجين عند درجة 20°C) . وارتفاع درجة الحرارة تزداد سرعة الجزيئات وينتقل المنحنى إلى جهة اليمين ولكن قمته تصبح أكثر تفرطحاً كما هو موضح بالمنحنى المرسوم عند درجة 800°C .



شكل (8-9)

منحنى توزيع السرعة أو (الطاقة) بين جزيئات غاز الأكسجين لماكسويل

وحيث إن طاقة الحركة الانتقالية (Transnational) تتناسب مع سرعة الجزيئات فإنه من المتوقع أن نحصل على منحنى مماثل لتوزيع الطاقة .

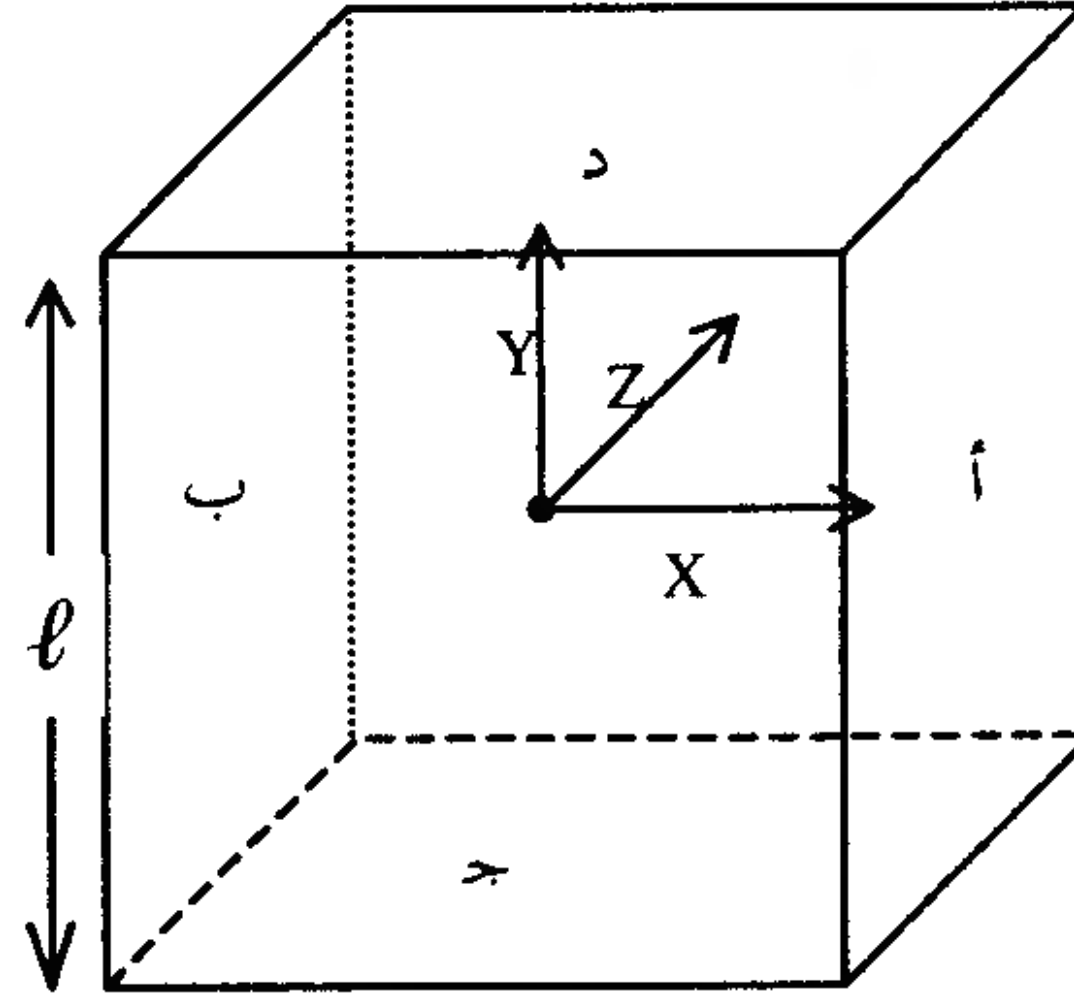
6- يصاحب جزيئات الغاز كمية من الطاقة تعرف باسم طاقة الحركة للجزيئات (أو طاقة الحركة الانتقالية لأن لها ثلاث درجات من الطلاقة من الحركة الانتقالية وليس لها حركة دورانية أو اهتزازية في الظروف العادية) . وعند نفس درجة الحرارة فإن طاقة الحركة المتوسطة (Average Kinetic Energy) لجميع جزيئات الغازات تكون متشابهة ، أي أن لجزيئات الغازين B,A عند نفس درجة الحرارة يكون .

$$\frac{1}{2} m_A V_A^2 = \frac{1}{2} m_B V_B^2$$

أي أن زيادة كتلة جزئي A مثلاً سوف يقابلها نفس السرعة المتوسطة له بحيث أن حاصل الضرب $K.E = \frac{1}{2} m V^2$ يساوي دائماً مقدار ثابت .

ثانياً : اشتقاق المعادلة الأساسية لنظرية الحركة

العلاقة بين الحجم والضغط وطاقة الحركة لجزيئات الغاز



شكل (9-9)

لاشتقاق هذه المعادلة نتصور إنشاء على هيئة مكعب طول كل ضلع من أضلاعه l cm ، ويحتوى على عدد n من جزيئات الغاز كتلة كل منهما m جراماً وسرعته μ m / s وأي جزيئ من جزيئات الغاز يمكنه أن يتحرك في جميع الاتجاهات وبذلك يمكن تحليل سرعته (μ) في الفراغ إلى ثلاث مركبات متعامدة في الاتجاهات المتعامدة الثلاثة u_x ، u_y ، u_z شكل (9-9) وتكون العلاقة بين u والسرعة في الاتجاهات الثلاثة هي :

$$u^2 = \mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2$$

ولتعتبر حركة الجزيئ الواحد من جزيئات الغاز في الاتجاه أي يتحرك الجزيئ بسرعة u_x بين السطحين أ ، ب للإناء فيكون عدد الاصطدامات التي يعملها هذا الجزيئ في الثانية على السطحين أ ، ب

$$\frac{\mu_x}{l} = \text{اصطدامات / ثانية}$$

ونظراً لأن الجزيئات تامة المرونة فإنها بعد اصطدامها بالجدران سوف ترتد في الاتجاه المعاكس بنفس السرعة أي تكون سرعة الجزيئ بعد الارتداد $-u_x$ m/s .

∴ كمية الحركة للجزيئي الواحد قبل الاصطدام $m u_x \text{ Kg m s}^{-1}$

كمية الحركة للجزيئي الواحد بعد الاصطدام $= -m u_x \text{ Kg m s}^{-1}$

∴ التغير في كمية الحركة لكل اصطدام $= m u_x - (-m u_x)$

$$2m u_x \text{ Kg . m . s}^{-1} =$$

وحيث إن الجزيئي يعمل $\frac{u_x}{\ell}$ اصطدامه على السطحين أ، ب في الثانية .

∴ التغير في كمية الحركة للجزيئي الواحد في الثانية في الاتجاه

$$x \text{ (السطحين أ- ب) } = 2m u_x \cdot \frac{u_x}{\ell} = 2m u_x^2 / \ell \text{ Kg . m . s}^{-2} \text{ (Newton)}$$

وبالمثل التغير في كمية الحركة للجزيئي الواحد في الثانية في الاتجاه

$$y \text{ (السطحين ح- د) } = 2m u_y^2 / \ell \text{ Kg . m . s}^{-2} \text{ (Newton)}$$

والتغير في كمية الحركة للجزيئي الواحد في الثانية في الاتجاه

$$z \text{ (السطحين هـ- و) } = 2m u_z^2 / \ell \text{ Kg . m . s}^{-2} \text{ (Newton)}$$

∴ التغير في كمية الحركة للجزيئي الواحد في الثانية في جميع الاتجاهات أي على

جميع أسطح المكعب =

$$= \frac{2m u_x^2}{\ell} + \frac{2m u_y^2}{\ell} + \frac{2m u_z^2}{\ell}$$

$$= \frac{2m}{\ell} (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)$$

$$= 2m \mu^2 / \ell \text{ kg.m.s}^{-2} \text{ (Newton)}$$

وحيث إن عدد جزيئات الغاز هو n

∴ لعدد n من جزيئات الغاز تكون القوة الحادثة على جميع أسطح الإناء =

$$= \frac{2m \mu_1^2}{\ell} + \frac{2m \mu_2^2}{\ell} + \frac{2m \mu_3^2}{\ell} + \dots + \frac{2m u_n^2}{\ell} \text{ Newton}$$

$$= \frac{2m}{\ell} (\mu_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2) \text{ Newton}$$

ويلاحظ أن الكمية التي بين قوسين تمثل مجموع مربع السرعة لجزيئات الغاز المنفردة . وبقسمة هذه الكمية على عدد الجزيئات (n) فإننا نحصل على متوسط مربع السرعة لجزيئات الغاز (mean square velocity) m. s .v. وسنرمز له بالرمز u^2 أي أن

$$\frac{\mu_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2}{n} = \mu^2$$

إذن تكون القوة الكلية الحادثة بواسطة جزيئات الغاز على جميع جدران الإناء

$$= \frac{2 m n u^2}{\ell} \quad \text{Newton}$$

وحيث إن ضغط الغاز (P) هو القوة على وحدة المساحات ومساحة أسطح المكعب $6 L^2 m^2 =$ إذن

$$P = \frac{1}{3} \frac{m n u'^2}{V}$$

حيث V هو حجم الغاز

$$\therefore P V = \frac{1}{3} m n u^2$$

وهذه هي المعادلة الأساسية لنظرية الحركة للغازات المثالية وبضرب البسط والمقام $\times 2$ نحصل على

$$P V = \frac{2}{3} \left(\frac{1}{2} m n u^2 \right)$$

وتمثل الكمية بين قوسين طاقة الحركة المتوسطة لجزيئات الغاز (K.E.)

$$\therefore P V = \frac{2}{3} K.E.$$

$$\therefore K.E. = \frac{3}{2} P V$$

وحيث إنه للغاز المثالي يكون

$$P V = R T$$

$$\therefore K.E. = \frac{3}{2} R T$$

وإذا كانت قيمة $R = 2$ كالوري فإنه يتضح أن طاقة الحركة المتوسطة للغاز المثالي

$$K.E. = 3 T \quad \text{لكل مول}$$

أي أنها لا تعتمد على طبيعة الغاز المثالي وتعتمد فقط على درجة الحرارة ويمكن حسابها بسهولة من هذه العلاقة .

حساب السرعة المتوسطة (u) لجزيئات الغاز أو ($r.m.s.v$)

يمكن حساب السرعة المتوسطة لجزيئات الغاز المثالي
(Mean or Average velocity)

$$\bar{u} = \frac{u_1 + u_2 + u_3 + \dots + u_n}{n}$$

والتي لا تختلف كثيراً عن الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعة للجزيئات (انظر الشكل (9-9))

من المعادلة الأساسية لنظرية الحركة على الوجه الآتي :

$$P V = \frac{1}{3} m n u'^2$$

وإذا كان لدينا 1.0 مول من غاز مثالي تكون $mn = M$ أي الوزن الجزيئي للغاز وتصبح المعادلة

$$P V = \frac{1}{3} M u'^2$$

$$\therefore u'^2 = \frac{3PV}{M} = \frac{3RT}{M}$$

$$\therefore u' = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

أي أنه يمكن حساب السرعة المتوسطة أو $r.m.s.v$ لجزيئات أي غاز عند درجة حرارة معينة باستخدام هذه العلاقة الأخيرة .

مثال :

احسب السرعة المتوسطة لجزيئات غاز الأكسجين عند درجة $27^\circ C$.

الحل :

$$\begin{aligned}\therefore \mu &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \sqrt{\frac{3 \times (8.3 \text{ J.k}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (300.15 \text{ K})}{(0.032 \text{ kg.mol}^{-1})}} \\ &= 483 \text{ m.s}^{-1}\end{aligned}$$

ويلاحظ أنه عند التعويض في هذه المعادلة استخدمنا وحدات (SI) نعبر عن الثابت العام للغازات (R) بالـ جول ($1 \text{ J} = \text{Kg.m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$) وعن الوزن الجزيئي بالكيلوجرام/مول وعن درجة الحرارة بالمطلقة وبذا تكون وحدات السرعة هي المتر/ثانية .

أما إذا عوض عن R بوحدات $8.3 \times 10^7 \text{ erg}$ ، والوزن الجزيئي بالجرام/مول فتكون وحدات السرعة الناتجة هي سم/ثانية .

ويتضح من هذه المعادلة الأخيرة أن جزيئات الأكسجين تتحرك عند درجة حرارة الغرفة بسرعة قدرها 483 متر في الثانية أو حوالي 1740 كيلومتر في الساعة وهي سرعة فائقة جدا إذا قورنت بسرعة المركبات المعروفة مثل السيارة أو سرعة أحدث طائرة بل ربما كانت هذه السرعة هي نفسها سرعة الصوت لأن الصوت ينتقل في الفراغ بواسطة حركة الجزيئات (سرعة الصوت 360 متر/الثانية) .

مسائل محلولة في الغازات

1- ما هي الميزات الأساسية لفلز الزئبق التي بموجبها يستخدم في مقياس الضغط لتورشييلي (البارومتر) ؟

الحل :

- (أ) كثافته العالية التي تساوي 13.6 gm/cm^3 عند درجة حرارة الغرفة .
- (ب) توتره السطحي الكبير 0.52 Nm^{-1} عند درجة حرارة الغرفة .
- (ج) ضغطه البخاري المنخفض 0.0012 mm Hg عند درجة حرارة الغرفة .

2- إن كثافة الزئبق والماء عند درجة حرارة 20°C هي على التوالي 13.59 gm/cm^3 ، 1.0 gm/cm^3 ، كما أن الضغط البخاري لهما عند درجة الحرارة نفسها بالترتيب ذاته 0.0012 torr و 18.0 torr .

أعط سببين مع الشرح ، لماذا يعتبر الماء غير ملائم للاستخدام في مقياس الضغط لتورشييلي (البارومتر) ؟

الحل :

- (أ) باعتبار أن كثافة الماء تساوي 1.0 gm/cm^3 وهي منخفضة بالمقارنة مع كثافة الزئبق فهذا يتطلب أن نستخدم أنبوباً زجاجياً طوله على الأقل 11.0 m
- (ب) ضغط بخار الماء العالي بالمقارنة مع الضغط البخاري للزئبق سوف ينتج عنه عدم الدقة في تحديد ارتفاع الماء في الأنبوب الزجاجي لأن

$$P_{\text{tot.}} = P_{\text{atm.}} + P_{\text{H}_2\text{O}}$$

3- (أ) يعلق مقياس الضغط (البارومتر) في المختبرات لمعرفة قيمة الضغط الجوي ، فإذا علمت أن مقياس ما يحتاج إلى تصحيح في القراءة حوالي 3 mm عند درجة حرارة 25°C ، وذلك بسبب تغير كثافة الزئبق بتغير درجة الحرارة . هل تصحيح القراءة يتم بإضافة 3 mm أو بطرحها من القيمة المقروءة ؟

ب) إذا كانت قراءة البارومتر تشير إلى 745 mm Hg ، فما هي النسبة المئوية للخطأ المرتكب . آخذين بعين الاعتبار التصحيح الوارد في الفقرة (أ) ؟
الحل :

أ) التصحيح يتم بطرح 3 mm Hg من القيمة المقروءة .
ب) نسبة الخطأ المرتكب عند الدرجة 25 °C .

745 mm Hg يرافقها 3 mm . Hg

100 mm Hg يرافقها x

$$x = \frac{3 \times 100}{745} = 0.4 \%$$

4- تعتبر وحدة الضغط الجوي PSI ، من أقدم الوحدات (Lb / in²) استنتج قيمة الضغط الجوي القياسي بهذه الوحدة .

الحل :

psi هي عبارة عن رطل قوة (lb_f) على وحدة مساحة مقدارها بوصة مربعة (in²) . من القانون التالي يمكن حساب الضغط

$$P = p g h$$

حيث p = كثافة السائل جم/سم³ أو باوند كتلة (lb_m) / قدم³

g = العجلة الأرضية .

h = ارتفاع عمود السائل

$$P = 13.6 \times 10^3 (\text{kg.m}^{-3}) (9.8 \text{m.s}^{-2}) (0.76 \text{m}) \\ = 1012928 \frac{\text{kg}}{\text{m.s}^2}$$

وبضرب هذه المعادلة في $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ نحصل على

$$P = 101328 \frac{\text{kg.m}}{\text{s}^2 \text{ m}^2}$$

$$1 \text{N} = \frac{\text{kg.m}}{\text{s}^2}$$

وحيث أن $P = 101328 \text{ N / m}^2$

ولتحويل $\frac{N}{m^2}$ إلى $\frac{lb_f}{in^2}$ نضرب في المعامل الهندسي (1.45×10^{-4})

$$P = 14.7 \text{ psi}$$

5- أيهما أكبر بقيمة الضغط ، تأثير قوة 100 Lb على سطح قدره 25 in² أم تأثير قوة 25 Lb على سطح قدره 5 in² ؟

الحل :

$$P_1 = \frac{F}{S} = \frac{100 \text{ Lb}}{25 \text{ in}^2} = 4 \text{ Lb/in}^2$$

$$P_2 = \frac{F_2}{S_2} = \frac{25 \text{ Lb}}{5 \text{ in}^2} = 5 \text{ Lb/in}^2 \Rightarrow P_2 > P_1$$

6- إن كثافة الزئبق بوحدة gm/cm³ تساوي 13.59 عند الدرجة 0 °C و 13.534 عند الدرجة 25 °C . فإذا علمت أن مقياس الضغط عُيِّر (دُرِّج) ليقراً 760 mm عند الدرجة 0 °C فما هي القراءة عند درجة الحرارة 25 °C من أجل قيمة الضغط نفسه؟

الحل :

باعتبار الضغط نفسه أي أن :

$$P_1 = P_2$$

$$h_1 d_1 g = h_2 d_2 g$$

$$h_1 d_1 = h_2 d_2$$

$$760 \times 13.59 = h_2 \times 13.534$$

$$h_2 = 763.15 \text{ mm Hg at } 25^\circ \text{C}$$

7- أي من المتغيرات الأربعة الأساسية التي تدرس الصفات الفيزيائية للغازات ، يجب افتراضها ثابتة في كل من القوانين التالية ؟

- (أ) قانون بويل ، (ب) قانون شارل ، (ج) قانون الضغوط الجزئية ،
(د) قانون جاي لوساك ، (هـ) قانون جراهام ، (و) قانون أفوجادرو

الحل :

القانون	المتغير	الثابت T
قانون بويل	$P \propto \frac{1}{V}$	(t = const. , n = const.)
قانون شارل	$V \propto T$	(P = const , n = const.)
قانون دالتون الضغوط الجزئية	$P \propto n$	(t = const. , V = const.)
قانون جاي — لوسك	$P \propto T$	(V = const. , n = const.)
قانون جراهام	$r \propto 1/\sqrt{d} \text{ or } 1/\sqrt{M}$	(P = const. , t = const.)
قانون أفوجادرو	$V \propto n$	(P = const. , t = const.)

8- دورق زجاجي حجمه 1.0 liter يحتوي على غاز الهليوم ضغطه 2.0 atm .
يخضع لتمدد عن طريق صنبور يصل الدورق الأول بدورق آخر حجمه 3 liter
مفرغ كلياً من الهواء ، ما هو الضغط الجديد ، علماً أن درجة الحرارة تبقى ثابتة ؟

الحل :

$$t = \text{const} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$2.0 \times 1.0 = P_2 (3 + 1) = 4P_2 \Rightarrow P_2 = \frac{2}{4} = 0.5 \text{ atm}$$

9- أطلق بالون غازي حجمه 1.0 liter عند سطح البحر حيث يساوي الضغط الجوي 753 mm Hg ، ما هو حجم البالون عندما يدرك ارتفاعاً معيناً حيث الضغط يساوي 351 mm Hg ، بفرض أن درجة الحرارة تبقى ثابتة ؟ .

الحل :

$$t = \text{const} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$$

$$753 \times 1.0 = 351 \times V_2 \Rightarrow V_2 = 2.15 \text{ liter}$$

10- نفخ اطار سيارة بالهواء حتى القيمة 28 psi وفقاً لمقياس الضغط في داخل
المستودع درجة حرارته 70 °F ما هي القيمة المقروءة على مقياس الضغط ، إذا

وضعت السيارة خارج المستودع . حيث درجة الحرارة 0°F ، علماً أن الضغط الجوي 740 mm Hg ؟

الحل :

الضغط الداخلي (داخل إطار السيارة) = الضغط المقروء + الضغط الجوي

$$P = 28 \text{ psi} + \frac{740}{760} \times 14.7 = 28 \text{ psi} + 14.31 = 42.31 \text{ psi}$$

$$t_1 = 70^{\circ}\text{F} \Rightarrow t(^{\circ}\text{C}) = \frac{t^{\circ}\text{F} - 32}{1.8} = \frac{70 - 32}{1.8} = 21.1$$

$$T_1(\text{k}) = 21.1^{\circ}\text{C} + 273.15 = 294.25 \text{ k}$$

$$T_2 = \frac{0^{\circ}\text{F} - 32}{1.8} = -17.78^{\circ}\text{C}$$

$$T_2 = -17.78 + 273.15 = 255.37 \text{ k}, V_1 = V_2 \quad \text{وحيث أن}$$

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow \frac{42.3}{294.25} = \frac{P_2}{255.25} \Rightarrow P_2 = 36.71 \text{ psi}$$

الضغط المقروء على مقياس الضغط يساوي $P = 36.71 - 14.7 = 22.01 \text{ psi}$

11- أيهما يحتوي على عدد جزيئات أكثر 1.0 liter من غاز الهيدروجين درجة حرارته (-13°C) وضغطه 740 mm Hg ، أم 1.0 liter من الأكسجين درجة حرارته (27°C) وضغطه 770 mm Hg ؟ وبكم مرة أكبر ؟
الحل :

- لأجل H_2 نجد :

$$P_1 V_1 = n_1 R T_1$$

$$\frac{740}{760} \times 1.0 = n_1 \times 0.0821 \times 260.15 \Rightarrow n_1 = 0.045588 \text{ mol}$$

$$N_1 = 0.045588 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow N_1 = 274.57710^{20} \text{ molecule. (H}_2\text{)}$$

- لأجل O_2 نجد :

$$P_2 V_2 = n_2 R T_2$$

$$\frac{770}{760} \times 1 = n_2 \times 0.0821 \times 300.15 \Rightarrow n_2 = 0.0411 \text{ mol}$$

$$N_2 = 0.0411 \times 6.023 \times 10^{23} \Rightarrow N_2 = 247.55 \times 10^{20} \text{ molecule (O}_2\text{)}$$

الهيدروجين أكبر بنسبة

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{274.577 \times 10^{20}}{247.55 \times 10^{20}} = 1.11$$

عدد جزيئات الهيدروجين / عدد جزيئات الأكسجين

12- علل سبب ارتفاع المنطاد الهوائي الحديث في الجو ؟ .

الحل :

يستخدم في المنطاد الهوائي الحديث أسلوب تسخين الهواء ووفقاً لقانون أفوجادرو نجد أنه يتحقق مايلي :

$$V_A = V_B$$

$$P_A = P_B \Rightarrow n_A < n_B$$

$$T_A > T_B$$

ومن ثم فإن $d_A < d_B$

وعليه فإن المنطاد يرتفع في الجو بمقدار الفرق في الكثافة بين كثافة الهواء الساخن داخل البالون وكثافة الهواء البارد المحيط به .

13- (أ) احسب الإنفلات بوحدة الكيلوجرام لبالون يحتوي على هواء ساخن درجة حرارته 60°C وحجمه 2200 m^3 في حين أن درجة الحرارة خارج البالون تساوي 20°C ، علماً أن كثافة الهواء الجاف عند الدرجة 60°C تساوي 1.060 gm/liter وعند الدرجة 20°C تساوي 1.205 gm/liter .

(ب) أعد العملية من أجل درجة حرارة للهواء الداخلي 120°C ؟ .

الحل :

$$d = \frac{m}{v} \Rightarrow m = d \cdot v$$

$$m_{20^\circ\text{C}} = 1.205 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 2200 \text{ m}^3 = 2651 \text{ Kg}$$

$$m_{60^\circ\text{C}} = 1.060 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 2200 \text{ m}^3 = 2332 \text{ Kg}$$

$$\Delta m = m_{20^\circ\text{C}} - m_{60^\circ\text{C}} = 2651 - 2332 = 319 \text{ Kg (الانفلات)}$$

$$d \approx \frac{1}{T} \Rightarrow d = \frac{k}{T}$$

$$d_{60^\circ\text{C}} = \frac{k}{33315}, \quad d_{120^\circ\text{C}} = \frac{k}{39315}$$

$$\frac{d_{120^\circ}}{d_{60^\circ}} = \frac{333.15}{393.15} \Rightarrow d_{120^\circ\text{C}} = d_{60^\circ} \times \frac{333.15}{393.15} = 0.898 \text{ gm/liter}$$

$$m_{120^\circ\text{C}} = v \cdot d_{120^\circ} = 0.898 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \times 2200 \text{ m}^3 = 1976 \text{ Kg}$$

$$\Delta m = 2651 - 1976 = 675 \text{ Kg (الانفلات)}$$

14- احسب عدد جزيئات الأكسجين في 1.0 liter من الهواء الذي يزن 1.29 gm إذا علمت أن الأكسجين يشغل 21% وزناً من الهواء ؟ .

الحل :

1.29 gm	هواء يزن	1.0 liter
21 gm O ₂	هواء يحوي	100 gm
x gm O ₂	هواء يحوي	1.29 gm

$$x = \frac{21 \text{ gm} \times 1.29 \text{ gm}}{100 \text{ gm}} = 0.2709 \text{ gm (O}_2\text{) in 1.0 liter}$$

$$n = \frac{0.2709}{32} = 8.466 \times 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow 50.98 \times 10^{20} \text{ molecule}$$

15- أوجد كثافة غاز الميثان CH₄ عند الدرجة 50 °C وضغط 745 mmHg بوحدة gm/liter .

الحل :

$$P = 745 \text{ mmHg} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 0.98 \text{ atm}$$

$$T = 50 + 273.15 = 323.15 \text{ K}$$

$$P V = n R T = \frac{m}{M} R T \Rightarrow P M = \frac{m}{V} R T$$

$$d = \frac{P \cdot M}{R T} = \frac{0.98 \times 16}{0.0821 \times 323.15} = 0.591 \text{ gm/liter}$$

16- يتركب الهواء الجاف من : (N_2 78.09% , O_2 20.95% , Ar 0.93% حجماً) وهي التي تساهم في تحديد كثافته . انطلاقاً من هذه المعطيات احسب كثافة الهواء الجاف عند الشروط القياسية STP بوحدة (جرام/ لتر) .

الحل :

$$x_{N_2} = \frac{V_{N_2}}{V_{tot}} = \frac{78.09}{100} = 0.7809$$

$$P_{N_2} = x_{N_2} \cdot P_{tot} = 0.7809 \times (1.0 \text{ atm}) = 0.7809 \text{ atm}$$

$$x_{O_2} = \frac{V_{O_2}}{V_{tot}} = \frac{20.95}{100} = 0.2095$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} P_{tot} = 0.2095 \times (1.0 \text{ atm}) = 0.2095 \text{ atm}$$

$$P_{Ar} = x_{Ar} P_{tot} = 0.0093 \times (1.0 \text{ atm}) = 0.0093 \text{ atm}$$

$$P V = \frac{m}{M} R T \Rightarrow d = \frac{m}{V} = \frac{P M}{R T}$$

$$d_{N_2} = \frac{P_{N_2} M_{N_2}}{R T} = \frac{m}{V} = \frac{0.7809 \times 28}{0.0821 \times 273} = 0.9755 \text{ gm/liter}$$

$$d_{O_2} = \frac{P_{O_2} M_{O_2}}{R T} = \frac{m}{V} = \frac{0.2095 \times 32}{0.0821 \times 273} = 0.2991 \text{ gm/liter}$$

$$d_{Ar} = \frac{P_{Ar} M_{Ar}}{R T} = \frac{m}{V} = \frac{0.0093 \times 40}{0.0821 \times 273} = 0.01659 \text{ gm/liter}$$

$$d_{tot}^{dry \text{ air}} = 0.9655 + 0.2991 + 0.01659 = 1.2912 \text{ gm/liter}$$

طريقة ثانية : بالاستفادة من قيم الكسور المولية (أو الحجمية) نجد :

$$\begin{aligned}\bar{M} &= x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 + x_3 \cdot M_3 \\ &= 0.7809 \times 28 + 0.2095 \times 32 + 0.0093 \times 40\end{aligned}$$

$$\bar{M} = 28.95 \text{ gm/mol}$$

$$\bar{d} \text{ (هواء جاف)} = \frac{PM}{RT} = \frac{(1\text{atm})(28.95\text{gm/mol})}{\left(0.082 \frac{\text{atm.L}}{\text{mol.k}}\right)(273\text{k})} = 1.29 \text{ gm/L}$$

17- عينة غازية كتلتها 0.434 gm يدخل في تركيبها البورون (B) بنسبة 81.1% والهيدروجين فقط . إذا علمت أن هذه العينة تشغل حجماً قدره 256 ml عند الضغط 730 mm Hg ودرجة الحرارة 98 °C .

أ - ماهي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟ .

ب - ماهي الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟ .

ج - ما هو وزنها الجزيئي ؟ .

الحل :

نسبة وجود الهيدروجين في العينة = 100 - 81.1 = 18.9 %

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT \Rightarrow M = \frac{mRT}{PV} \quad \text{الوزن الجزيئي للعينة}$$

$$M = \frac{0.434\text{gm} \left(0.082 \frac{\text{atm.liter}}{\text{mol.k}}\right) \times 374\text{k}}{\left(\frac{730}{760} \text{atm.}\right) \times 256 \times 10^{-3} \text{liter}} = 53.76 \text{ gm/mol}$$

B	H	العينة
81.1	18.9	100
$\frac{81.1}{10.81}=7.502$	$\frac{18.9}{1}=18.9$	عدد الذرات لكل مكون
$\frac{7.502}{7.502}=1.00$	$\frac{18.9}{7.502}=2.50$	تقسيم على أصغر عدد
1	2.5	عدد ذرات الهيدروجين المرتبطة بذرة بورون واحدة
2	5	نضاعف حيث لا توجد أجزاء من ذرة

∴ الصيغة الأولية للمركب في العينة المدروسة $(B_2H_5)_n$

الكتلة المولية للصيغة الأولية للعينة $M' = 2 \times 10.5 + 1 \times 5 = 26$

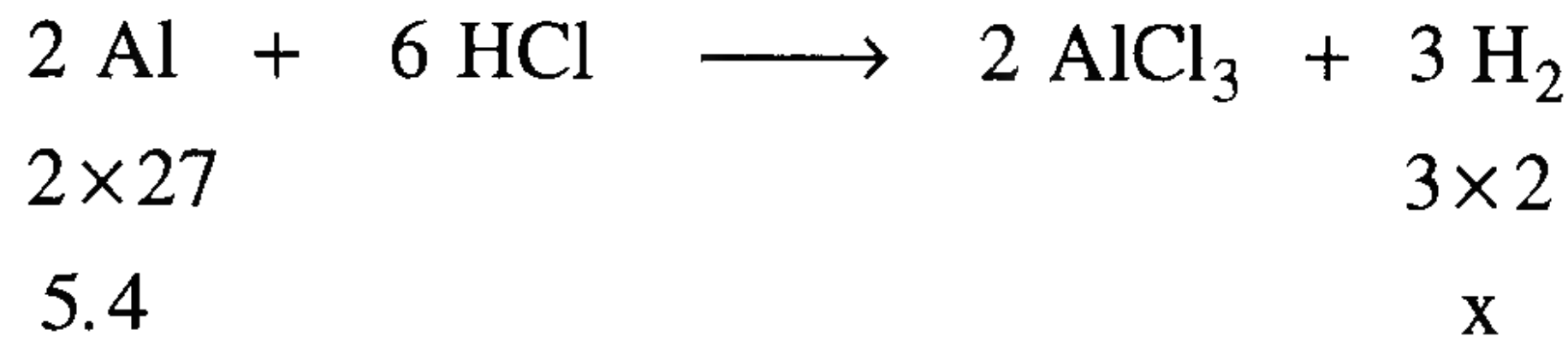
وبحساب عدد التضاعف (n) بمقارنة الكتلة المولية الحسابية مع قيمة الكتلة المولية للصيغة الأولية نجد أن :

$$n = \frac{M}{M'} = \frac{53.76}{26} \approx 2$$

الصيغة الجزيئية للمركب في العينة $B_4H_{10} = (B_2H_5)_2$

الكتلة المولية للعينة (أو الوزن الجزيئي) $M = 4 \times 10.5 + 10 \times 1 = 52 \text{ gm/mol}$

18- كم لتراً من الهيدروجين يتكون عند الشروط القياسية (STP) ، وذلك عندما يتفاعل 5.4 gm من الألمنيوم بشكل تام مع حمض HCl (تفاعل وحيد المرحلة) .
الحل :



$$x = \frac{5.4 \times 3 \times 2}{2 \times 27} = 0.6 \text{ gm}(\text{H}_2)$$

كمية الهيدروجين المنتج

$$P V = n R T = \frac{m}{M} R T \Rightarrow V = \frac{m R T}{P M}$$

$$V = \frac{(0.6 \text{ gm}) \times (0.082 \text{ latmL / molK}) \times 273.15 \text{ K}}{(1.0 \text{ atm}) (2 \text{ gm / mol})} = 6.73 \text{ liter (H}_2\text{)}$$

19- المرحلة الأولى لتكوين حمض النيتريك تتطلب تفاعل الأمونيا مع الأكسجين عند الدرجة 650°C والضغط 1.0 atm وفق ما يلي :



ما هو حجم الأكسجين اللازم للتفاعل مع 48 liter من الأمونيا عند الشروط المذكورة نفسها ؟

الحل :

$$P V = n R T \Rightarrow n_{\text{NH}_3} = \frac{P V}{R T}$$

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{1.0 \text{ atm} \times 48 \text{ liter}}{(0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L / mol} \cdot \text{K}) \times 273.15 \text{ K}} = 0.63 \text{ mol}$$

واضح من معادلة التفاعل أن 5 mol (O_2) تتفاعل مع 4 mol (NH_3)

$$x = \frac{5 \times 0.63}{4} = 0.792 \text{ mol O}_2$$

$$P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} R T \Rightarrow V_{\text{O}_2} = \frac{n_{\text{O}_2} R T}{P}$$

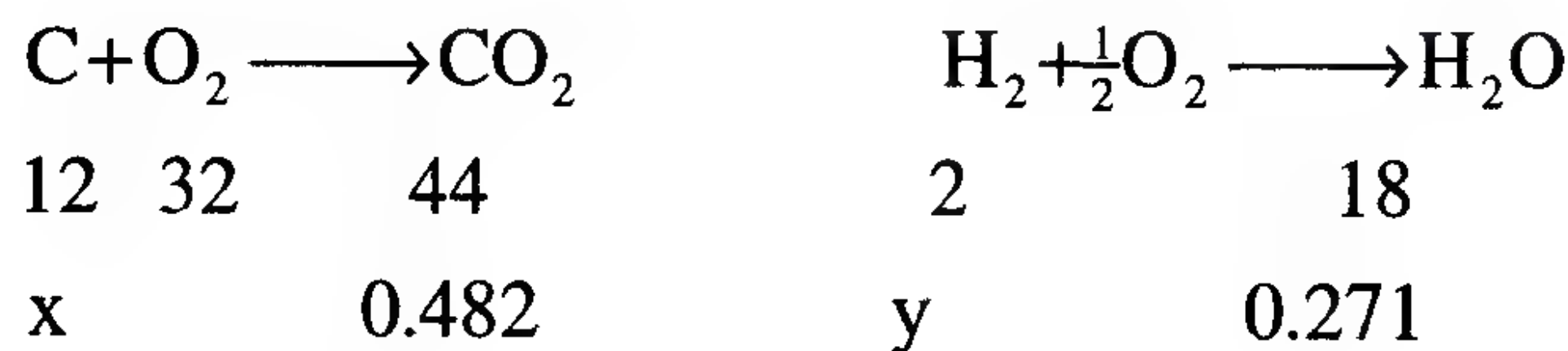
$$V_{\text{O}_2} = \frac{0.792 \times 0.0821 \times 273.15}{1.0} = 60.0 \text{ liter}$$

20- عينة من سائل رائحته كرائحة السمك تزن (0.2 gm) ومعروفة باحتوائها على الكربون والهيدروجين والنيتروجين فقط . تم حرقها فراق ذلك إنتاج (0.482 gm) من CO_2 و (0.271 gm) من H_2O . تمت معالجة كمية ثانية من هذه المادة تزن (0.25 gm) وبطريقة ما بحيث تم تحويل كل النيتروجين الموجود في المادة إلى N_2 وجمع هذا الغاز فوجد أنه يشغل حجماً قدره 42.3 cm^3 عند درجة حرارة 26°C وضغط 100.6 KPa .

آ - ما هي النسبة المئوية لكل من مكونات المادة ؟

ب - ما هي الصيغة الأولية لهذه المادة؟.

الحل:



$$x = \frac{0.482 \times 12}{44} = 0.131 \text{ gm(C)} \quad y = \frac{0.271 \times 2}{18} = 0.03 \text{ gm(H}_2\text{)}$$

لإيجاد وزن النتروجين هناك طريقتين :

$$m_{\text{N}_2} = [(0.2 - (0.131 + 0.03))] = 0.039 \text{ gm} \quad \text{I}$$

$$P V = \frac{m}{M} R T \Rightarrow m = \frac{P V M}{R T} \quad \text{II}$$

$$m_{\text{N}_2} \text{ (في 0.25 جم من العينة)} = \frac{(100.6/101.325) \times (42.3 \times 10^{-3}) \times 28}{0.0821 \times 299.65} = 0.0478 \text{ gm}$$

$$\begin{array}{cc} 0.0478 \text{ gm(N}_2\text{)} & \text{كل 0.25 gm من العينة تحوي} \\ x & 0.2 \end{array}$$

$$x = \frac{0.2 \times 0.0478}{0.25} = 0.0382 \text{ gm(N}_2\text{)}$$

H	C	N	العينة
0.03	0.131	0.082	0.2 gm
x	Y	Z	100
15	65.50	19.1	النسبة المئوية لتكوين المادة
$\frac{15}{1} = 15$	$\frac{65.5}{12} = 5.458$	$\frac{19.1}{14} = 1.364$	عدد الذرات المساهمة في تكوين المادة
$\frac{15}{1.364} = 11$	$\frac{5.46}{1.364} = 3.93$	$\frac{1.39}{1.364} = 1.00$	نسبة أبسط ارتباط بين الذرات
11	4	1	النسب



∴ الصيغة الأولية

21- حضر مزيج من النيتروجين والأكسجين حجمه 100 cm^3 ودرجة حرارته 50°C وضغطه 107 KPa ، وذلك بإضافة 50 cm^3 من الأكسجين درجة حرارته 60°C وضغطه 53.5 KPa إلى $x \text{ cm}^3$ من النيتروجين درجة حرارته 40°C وضغطه 53.3 KPa ما هي قيمة x .

الحل :

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R T$$

$$\left(\frac{107}{101.325}\right)(100 \times 10^{-3}) = n_t \cdot (0.0821)(323.15)$$

$$n_t = 4 \times 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{N}_2} + n_{\text{O}_2}$$

$$P_{\text{O}_2} V_{\text{O}_2} = n_{\text{O}_2} \cdot R T$$

$$\left(\frac{53.3}{101.325}\right)(50 \times 10^{-3}) = n_{\text{O}_2} \cdot (0.0821)(333.15)$$

$$n_{\text{O}_2} = 9.65 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{\text{N}_2} = n_t - n_{\text{O}_2} = 40 \times 10^{-4} - 9.65 \times 10^{-4} = 30.35 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

$$P_{\text{N}_2} V_{\text{N}_2} = n_{\text{N}_2} \cdot R T \Rightarrow V_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2} \cdot R T}{P_{\text{N}_2}}$$

$$V_{\text{N}_2} = \frac{(30.35 \times 10^{-4})(0.0821)(313.15)}{\left(\frac{53.5}{101.325}\right)} = 0.148 \text{ L} = 148 \text{ cm}^3$$

22- أدخلت مجموعة من الغازات إلى وعاء حجمه 10.0 dm^3 لتعطي ضغطاً كلياً مقداره 107 KPa عند درجة الحرارة 30°C فإذا كان المزيج يحتوي على (8.0 gm) من CO_2 ، (6.0 gm) من O_2 و $(x \text{ gm})$ من N_2 ، فاحسب مايلي :

(أ) عدد المولات الكلية في المزيج الغازي . (ب) الكسر المولي لكل غاز .

(ج) الضغط الجزئي لكل غاز . (د) كتلة N_2 في المزيج الغازي

الحل :

$$P_t \cdot V = n_t \cdot R \cdot T \quad (أ)$$

$$n_t = \frac{P_t \cdot V}{R \cdot T} = \frac{(107 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (10 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314)(303.15)} = 0.425 \text{ mol}$$

$$n_t = n_{\text{CO}_2} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2} \quad (ب)$$

$$0.425 = \frac{8.0}{44} + \frac{6.0}{32} + \frac{x}{28} = 0.182 + 0.1875 + \frac{x}{28}$$

$$\frac{x}{28} = 0.056 \Rightarrow x = 1.55 \text{ gm (N}_2\text{)} \quad (د)$$

$$n_{\text{CO}_2} = 0.1818 ; n_{\text{O}_2} = 0.1875 ; n_{\text{N}_2} = 0.0555$$

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{0.1818}{0.425} = 0.4277$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.1875}{0.425} = 0.4411$$

$$x_{\text{N}_2} = \frac{0.0555}{0.425} = 0.1306$$

$$\Rightarrow P_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} \cdot P_t = 0.4277 \times 107 = 45.764 \text{ KPa}$$

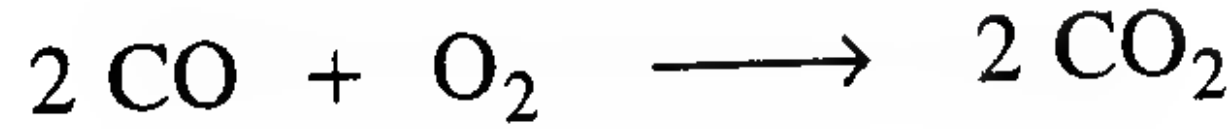
$$P_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} \cdot P_t = 0.4411 \times 107 = 47.198 \text{ KPa}$$

$$P_{\text{N}_2} = x_{\text{N}_2} \cdot P_t = 0.1306 \times 107 = 13.973 \text{ KPa}$$

23- احسب الحجم الأقصى لغاز ثاني أكسيد الكربون عند درجة حرارة 28°C وضغط 100 KPa التي يمكن إنتاجها من تفاعل 500 cm^3 من CO عند ضغط 105 KPa ودرجة حرارة 15°C مع 500 cm^3 من O_2 عند ضغط 110 KPa ودرجة حرارة $^\circ\text{C}$.

h.n. k
mpack
369
maph

الحل :



$$\underline{\text{CO}} : P_1 V_1 = n_{\text{CO}} R T \Rightarrow n_{\text{CO}} = \frac{P_1 V_1}{R T}$$

$$n_{\text{CO}} = \frac{(105 \times 10^3 \text{ Pa}) (500 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa.m}^3 / \text{mol.k}) (288.15 \text{ K})} = 21.91 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

يتفاعل 2 مول من CO تنتج 2 مول CO₂

$$21.91 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x = \frac{(21.91 \times 10^{-3}) (2)}{(2)} = 21.91 \times 10^{-3} \text{ mol CO}_2$$

$$P_{\text{CO}_2} V_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T$$

$$* V_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot R \cdot T}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(21.91 \times 10^{-3} \text{ mol}) \left(8.314 \frac{\text{Pa.m}^3}{\text{mol.k}} \right) (301.15 \text{ K})}{(100 \times 10^3 \text{ Pa})}$$

$$V_{\text{CO}_2} = 548.57 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 548.6 \text{ cm}^3$$

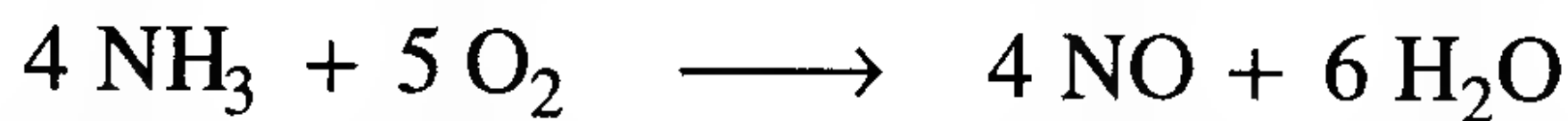
*طريقة ثانية : بما أن $n_{\text{CO}} = n_{\text{CO}_2}$ فإن :

$$n_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot V_{\text{CO}}}{T_{\text{CO}}} ; n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{CO}_2}}{T_{\text{CO}_2}}$$

$$\frac{P_{\text{CO}} \cdot V_{\text{CO}}}{T_{\text{CO}}} = \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot V_{\text{CO}_2}}{T_{\text{CO}_2}} \Rightarrow V_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}} \cdot V_{\text{CO}} \cdot T_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}_2} \cdot T_{\text{CO}}}$$

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{(105 \times 10^3 \text{ Pa}) (500 \times 10^{-6} \text{ m}^3) (301 \text{ K})}{(100 \times 10^3 \text{ Pa}) (288 \text{ K})} = 548.6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 = 548.6 \text{ cm}^3$$

24- تم مزج 120 cm^3 من الأمونيا عند درجة حرارة 25°C وضغط 100 KPa مع 165 cm^3 من الأكسجين عند درجة حرارة 50°C وضغط 85 KPa في وعاء تفاعلي سعته 300 cm^3 لتتفاعل بموجب المعادلة :



ما هو مقدار الضغط الكلي في وعاء التفاعل عند الدرجة 150°C بعد انتهاء التفاعل ؟

الحل :

$$n_{\text{NH}_3} = \frac{PV}{RT} = \frac{(100/101325) \times (120 \times 10^{-3})}{(0.0821) \times (29815)} = 4.84 \cdot 10^{-3} \quad \text{mol}(\text{NH}_3)$$

$$n_{O_2} = \frac{(85/101.325) \times (165 \times 10^{-3})}{(0.0821) \times (323.15)} = 5.22 \cdot 10^{-3} \quad \text{mol}(O_2)$$

كل 4 مول NH_3 تتفاعل مع 5 مول O_2 وينتج 4 مول NO و 6 مول H_2O

$$\begin{aligned}x &= \frac{5.22 \times 10^{-3} \times 4}{5} = 4.176 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{NH}_3) \\y &= \frac{5.22 \times 10^{-3} \times 4}{5} = 4.176 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{NO}) \\z &= \frac{5.22 \times 10^{-3} \times 6}{5} = 6.264 \times 10^{-3} \text{ mol}(\text{H}_2\text{O})\end{aligned}$$

الكمية الفائضة من الامونيا غير المتفاعلة :

$$4.84 \times 10^{-3} - 4.176 \times 10^{-3} = 0.664 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

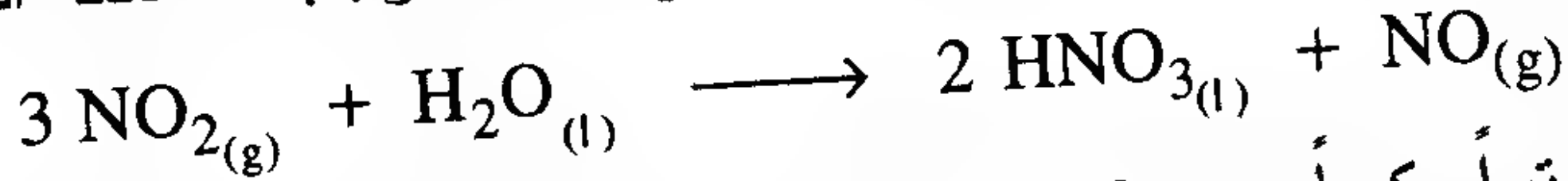
∴ العدد الكلي للمولات بنهاية التفاعل الكيميائي :

$$n_{tot} = n_{NH_3} + n_{H_2O} + n_{NO} = 0.664 \times 10^{-3} + 6.264 \times 10^{-3} + 4.176 \times 10^{-3}$$

$$= 11.104 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

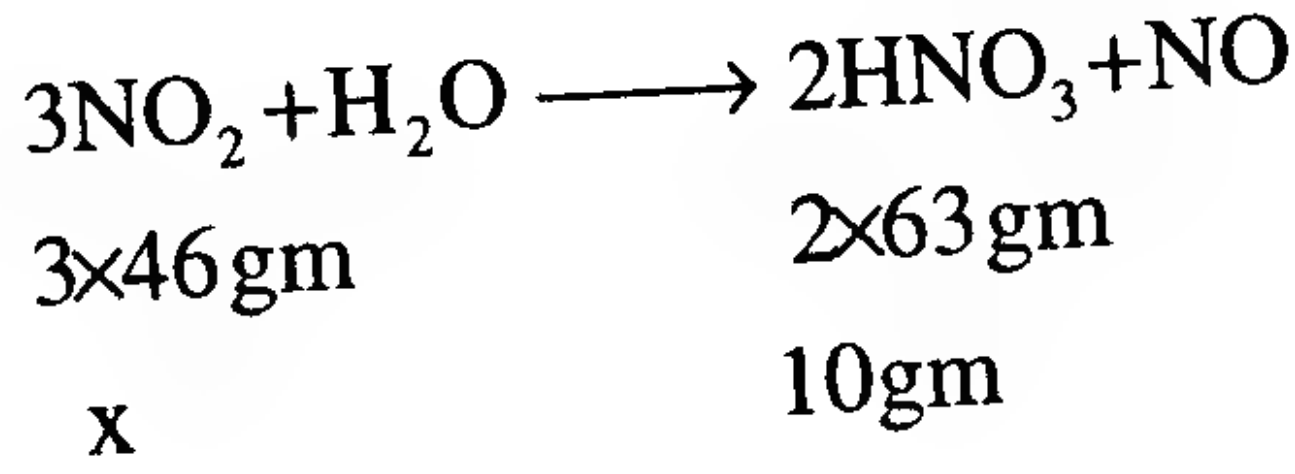
$$PV = n_{\text{tot}}RT \Rightarrow P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{tot}}RT}{V} = \frac{11104 \times 10^{-3} \times 0.0821 \times 42315}{300 \times 10^{-3}} = 1.286 \text{ atm}$$

25- يتم إنتاج حمض النيتريك بإذابة NO₂ في الماء بموجب المعادلة التالية :



كم سنتيمتراً مكعباً من NO₂ عند درجة حرارة 25 °C وضغط 103 KPa
تلتزم لإنتاج 10 gm من HNO₃ ؟

الحل :



$$x = \frac{10 \times 3 \times 46}{2 \times 63} = \frac{1380}{126} = 10.95 \text{ gm}(\text{NO}_2)$$

$$P V = n R T$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(10.95/46) \times (0.0821) \times 298.15}{(103/101.325)} = 5.732 \text{ L} = 5732 \text{ cm}^3$$

26- قارن بين معدلات تدفق He و Ne ، أي من الغازين أسرع ، وبكم مرة ؟
الحل :

$$\frac{r_{\text{He}}}{r_{\text{Ne}}} = \sqrt{d_{\text{Ne}} / d_{\text{He}}} = \sqrt{M_{\text{Ne}} / M_{\text{He}}} = \sqrt{20/4} = \sqrt{5} = 2.36$$

∴ الهليوم أسرع بمقدار 2.36 مرة $\Rightarrow r_{\text{He}} = 2.36 r_{\text{Ne}}$

27- إذا كان متوسط سرعة جزيئات CH₄ عند درجة حرارة معينة يساوي 1600 km/h ، فكم سيكون متوسط سرعة جزيئات CO₂ عند درجة الحرارة نفسها؟

الحل :

$$\begin{aligned}r_{\text{CH}_4} / r_{\text{CO}_2} &= \sqrt{M_{\text{CO}_2} / M_{\text{CH}_4}} \\1600 / r_{\text{CO}_2} &= \sqrt{44/16} = 1.658 \\r_{\text{CO}_2} &= \frac{1600}{1.658} = 969.84 \text{ km/h}\end{aligned}$$

28- أي غاز سيتدفق أكثر الميثان CH_4 أم أول أكسيد الكربون (CO) وما هي المعدلات النسبية لسرعتي تدفقهما .

الحل :

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{d_2}{d_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

$$\frac{r_{\text{CH}_4}}{r_{\text{CO}}} = \sqrt{\frac{d_{\text{CO}}}{d_{\text{CH}_4}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{CO}}}{M_{\text{CH}_4}}} = \sqrt{\frac{28}{16}} = 1.32$$

إن سرعة تدفق الميثان أكبر بمقدار 1.32 مرة من سرعة تدفق CO .

29- عند شروط قياسية وجد أن 2.4 لتر من الكلور تزن 7.1 جرام ، في حين نجد أن 6.72 لتر من الهيدروجين تزن 0.6 جرام .

احسب كثافة كل غاز ، ثم بين أي منهما أسرع نفاذاً وبكم مرة ؟ .

الحل :

$$d_{\text{Cl}_2} = \frac{7.1}{2.4} = 2.96 \text{ gm/L} ; d_{\text{H}_2} = \frac{0.60}{6.72} = 0.0893 \text{ gm/L}$$

$$\frac{r_{\text{Cl}_2}}{r_{\text{H}_2}} = \sqrt{\frac{d_{\text{H}_2}}{d_{\text{Cl}_2}}} = \sqrt{\frac{0.0893}{2.969}} = 0.173$$

$$r_{\text{H}_2} = 5.76.r_{\text{Cl}_2}$$

∴ الهيدروجين أسرع نفاذاً بمقدار 5.76 مرة من الكلور .

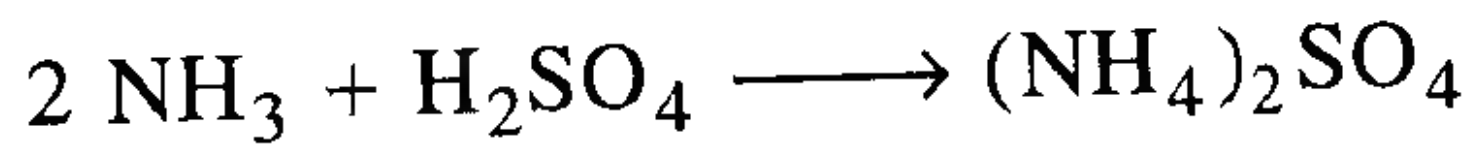
مسائل غير محلولة مع أجوبتها حول الغازات

1- عينة من غاز الأرغون حجمها 525 mL سخنت من الدرجة 21°C إلى الدرجة 85°C ، رافق ذلك تغير في حجمها إلى 585 mL وأصبح ضغطها torr 795 ماهي قيمة الضغط الأولي للعينة ؟ .
ج : 727.5 torr .

2- وعاء حجمه 1.0 liter مملوء بالهيدروجين درجة حرارته 20°C وضغطه 740 mmHg فرغ بواسطة مضخة حتى أصبح ضغطه 1.0×10^{-4} mmHg ، كم جزيئة فرغت من الوعاء ؟ .
ج : $\Delta n = 244.06 \cdot 10^{20}$ molecules .

3- أسطوانة مملوءة بالهيدروجين حجمها 855 mL وضغطها 115 atm ، ودرجة حرارتها 26°C . تستخدم لتغذية التفاعلات الكيميائية بالهيدروجين وقد وجد أن ضغط الهيدروجين في الأسطوانة انخفض إلى النصف بعد التفاعل مع العلم أن درجة حرارة الأسطوانة بقيت ثابتة ، كم مولاً سحب من الأسطوانة وكم جراماً بقي فيها ؟ .
ج : $m = 4$ gm ، $n = 2$ mol .

4- تتحول الأمونيا إلى كبريتات الأمونيوم وفقاً للتفاعل التالي :



أ- ماهو حجم الأمونيا اللازم لإنتاج 225 kg من كبريتات الأمونيوم عند الشروط القياسية ؟ .

ب- كم مولاً من حمض الكبريتيك يلزم لإنتاج الكمية المطلوبة ؟ .

ج- إذا كان تركيز حمض الكبريتيك 6.0 gm/L فما هو حجم محلول حمض الكبريتيك اللازم بوحدة اللتر ؟ .

ج : أ) 76451.2 liter (ب) 1704.5 mole (ج) 284.08 liter

5- عينة من مادة غازية كتلتها 3.62 gm ، أعطت عند تفككها 2.172 gm من الأكسجين و 1.448 gm من الكبريت ، إذا علمت أن هذه العينة قد شغلت قبل تفككها حجماً قدره 1120 ml عند ضغط 750 torr ودرجة حرارة 25 °C

آ- ماهي النسبة المئوية لمكونات هذه المادة ؟ .

ب- ماهي الصيغة الأولية لهذه المادة ؟ .

ج- ماهي الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟ .

SO_3 (\rightarrow $(\text{SO}_3)_n$ (ب O_2 60 % ، S 40 % (آ : ج

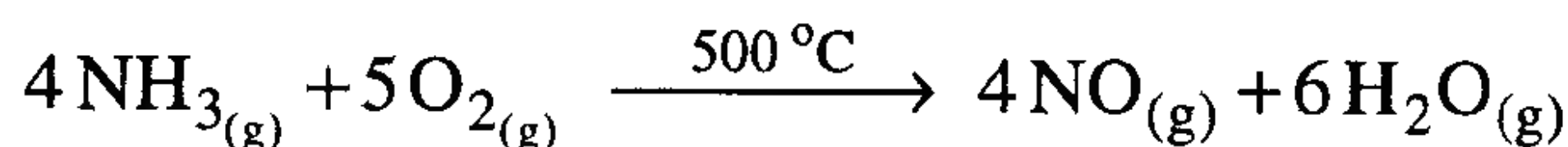
6- عُيِّن معدل تدفق غاز مجهول (x) فوجد أنه يساوي 2.42 مرة أسرع من معدل تدفق غاز الأمونيا ، فما هي الكتلة المولية التقريبية للغاز المجهول ؟ .

• $M_x = 2.9 \text{ gm/mol}$: \checkmark

7- احسب الحد الأقصى لحجم ثنائي أكسيد الكربون عند درجة الحرارة 48°C وضغط 200 KPa التي يمكن إنتاجها من تفاعل 500 cm^3 من CO عند الضغط 205 KPa ودرجة حرارة 15°C مع 500 cm^3 من O_2 عند الضغط 210 KPa ودرجة حرارة 0°C .

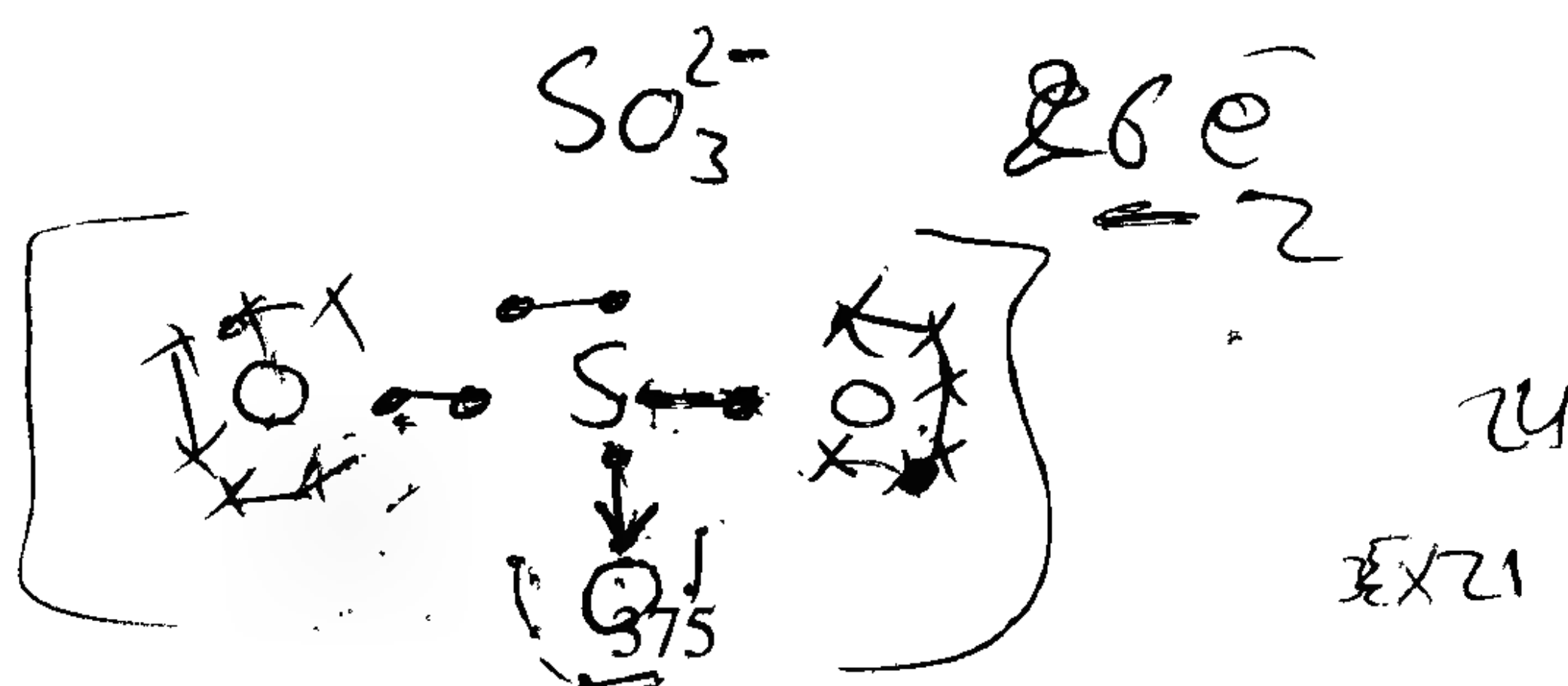
$$\therefore V_{\text{CO}_2} = 571.22 \text{ cm}^3 : \text{g}$$

8- من التفاعلات الهامة في إنتاج الأسمدة النيتروجينية أكسدة الأمونيا وفق التفاعل

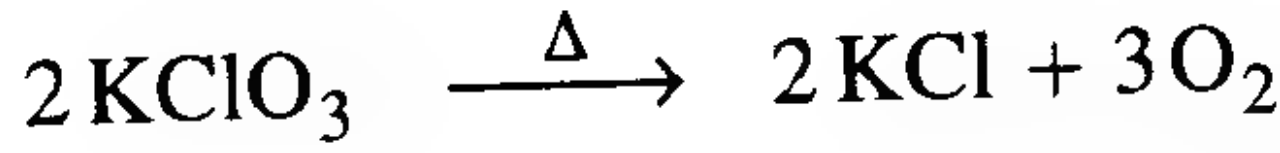


كم لتراً من O_2 مقاسه عند درجة حرارة $25^\circ C$ وضغط 90.7 KPa تلزم لإنتاج 100 liter من NO عند درجة الحرارة $500^\circ C$ والضغط 100.0 KPa

• $V = 53.13 \text{ liter} : \checkmark$



9- قام أحد الطلبة بتجميع 35.0 cm^3 من O_2 فوق الماء عند درجة حرارة 25°C وضغط إجمالي مقداره 99.3 KPa من تحلل (تفكك) عينة كتلتها 0.250 gm تحتوي على مزيج من $(\text{KClO}_3 + \text{KCl})$ و التفاعل الذي أنتج الأكسجين هو :



- آ- كم مولاً من O_2 تم جمعها ؟
ب- كم جراماً من KClO_3 تحللت ؟
ج- ما النسبة المئوية الوزنية لمادة KClO_3 ؟

ج : آ $1.3565 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ب 0.1108 gm جـ 44.2%

10- ليكن التفاعل التالي :



- آ) ماهو وزن أكسيد الألمنيوم الناتج من تفاعل 1.0 mol من الألمنيوم ؟
ب) كم متراً مكعباً من الأكسجين يلزم لتفاعل 1.0 mol من الألمنيوم عند شروط القياسية (STP) ؟
جـ) إذا تفاعل 10.0 kg من الألمنيوم مع 7.0 m^3 من الأكسجين عند الشروط القياسية (STP) ؟ فما هو وزن أكسيد الألمنيوم الممكن تكونه ، و ما مقدار كمية المادة الزائدة ؟

ج : آ 51 gm ب 0.0168 m^3 جـ $18.89 \text{ Kg (Al}_2\text{O}_3)$
والزيادة هي $1.105 \text{ kg (O}_2)$.

11 - مزج خليط من غاز الهيدروجين مع الأكسجين بنسبة مولية $\frac{3}{4}$ فُجِّر في مسعر حراري مجهز بتماس كهربائي ، حجمه 125 mL والضغط الكلي للمزيج الغازي فيه قبل التفجير يساوي 2.13 atm عند الدرجة 25.0°C . بفرض أن تفاعل تكون الماء قد رافقه تفاعل أحد مكونات المزيج تماماً. عين المادة المحددة والزائدة وقيمة الزيادة بالمول والجرام .

ج :المادة المحددة الهيدروجين والمادة الزائدة الأكسجين
قيمة الزيادة بالمول $1.554 \times 10^{-3} \text{ mol}$ $49.73 \times 10^{-3} \text{ gm}$ بالجرام

12- وعاء حجمه 2.0 liter يحتوي على غاز الهيدروجين ضغطه 3.0 atm ، أضيف إليه 300 mL من غاز النيتروجين ضغطه 28 Psi و (0.1 mol) من الأكسجين ، و (2.0 liter) من غاز SO_2 ضغطه 200 KPa .
احسب الضغط الجزئي لكل غاز في المزيج ، و احسب الضغط الكلي (الغازات كلها مقاسة عند الدرجة 0°C)

ج : $P_{\text{H}_2} = 3.0 \text{ atm}$; $P_{\text{O}_2} = 1.12 \text{ atm}$; $P_{\text{SO}_2} = 1.974 \text{ atm}$
 $P_{\text{N}_2} = 0.2857 \text{ atm}$; $P_{\text{tot}} = 6.38 \text{ atm}$

13- بفرض أن 1.0 liter من الأكسجين الجاف قرقر خلال الماء وَجُمِع في قارورة مستلقاة فوق الماء عند نفس الضغط ودرجة الحرارة . هل حجم الغاز الناتج أكبر أم أصغر أم يساوي (1.0 liter) أشرح ذلك بوضوح ؟

ج : الحجم الناتج أكبر بسبب مرافقة بخار الماء للأكسجين .

14- عندما يسخن محلول نترات الصوديوم NaNO_2 مع كمية فائضة من كلوريد الأمونيوم ، يتم التفاعل التالي :



وجد أن حجم الغاز المنطلق يساوي 143 mL مقاساً فوق الماء عند الدرجة 22°C والضغط 740. mmHg . احسب وزن نترات الصوديوم في المحلول الأصلي؟

ج : $W_{\text{t}_{\text{NaNO}_2}} = 0.386\text{gm}$ (كتلة نترات الصوديوم) .

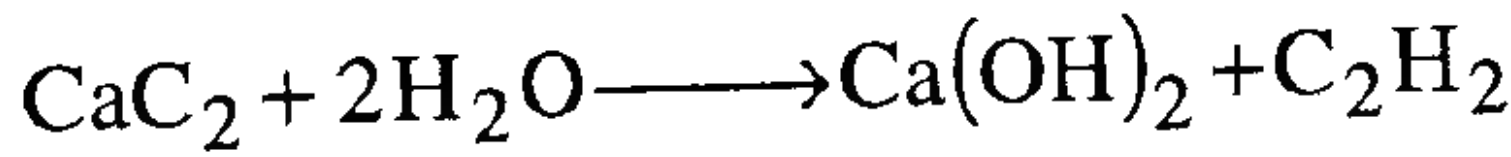
15- وجد أن غاز الهيليوم ينتشر (ينفذ) أسرع بمرتين من غاز x ، ما هو الوزن الجزيئي للغاز x ؟

ج : $M_x = 16\text{gm/mol}$.

16- سرعة نفاذ الهيدروجين بالنسبة لغاز آخر ثنائي الذرة هي : $(1:\sqrt{19})$. ماهي الصيغة الكيميائية لهذا العنصر ؟

ج : الفلور F_2

17- إن إحدى طرق تكوين الإستيلين صناعياً الذي يعد مادة أساسية لتصنيع الأدوية والأصبغة والبلاستيك ، تتم بإضافة الماء إلى كربيد الكالسيوم وفق التفاعل :



(أ) حدد بإختبار بسيط كفاءة العملية وذلك من أجل تحول 100 gm من CaC_2 إلى استيلين وماهي الإنتاجية النظرية للإستيلين بوحدة المول وبوحدة اللتر عند (STP) ؟ .

(ب) لتصنيع كمية من الاستيلين قدرها $(1.0 \times 10^6 \text{ liter})$ عند الشروط القياسية بالطريقة نفسها . ماهي كمية CaC_2 اللازمة لتصنيع الكمية المذكورة بوحدة المول وبوحدة الكيلو جرام ؟

$$\left. \begin{array}{l} 1.5625 \text{ mol} \\ 35.04 \text{ L} \end{array} \right\} \text{ at STP } \text{C}_2\text{H}_2 \quad \text{ج : أ}$$

(ب) 44591.865 مول من CaC_2 ، 2853.88 kg من CaC_2

18- عينة من غاز مثالي كتلتها 1.62 gm تشغل حجماً قدره 941 ml عند ضغط

748 torr ودرجة حرارة 20°C . وجد بعد تفكك المادة أنها تحتوي على

(1.389 gm) من الكربون و (0.2314 gm) من الهيدروجين ؟ .

آ - ما هي النسبة المئوية لمكونات هذه المادة ؟

ب - حدد الصيغة الأولية لهذه المادة ؟

ج - حدد الصيغة الجزيئية لهذه المادة ؟

ج : أ (14.26 % H , 85.74 % C ،

ب ($(\text{CH}_2)_n$.

ج - ($(\text{CH}_2)_3$.

الباب العاشر

الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية

Thermochemistry & Thermodynamics

مقدمة :

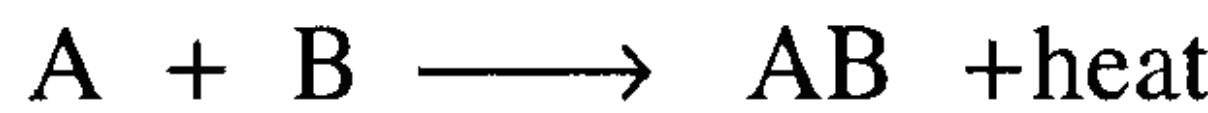
المعادلة الكيميائية الموزونة التي درسناها حتى الآن ليست مكتملة الصورة لأنها تعطي فقط معلومات عن نوعية وعدد مولات المواد المتفاعلة والناجمة، وحيث إن هناك طاقة لابد وأن تمتص لتكسير بعض الروابط بين الذرات في جزيئات وأيونات المواد المتفاعلة وطاقة لابد وأن تتطلق عندما تتكون الروابط المختلفة لإنتاج نواتج التفاعل وهذا ما سندرسه في الكيمياء الحرارية وهي إحدى فروع الكيمياء التي تختص بالتغيرات الحرارية المصاحبة للتفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية وذلك بقياس كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة ومعرفة طبيعة هذه المتغيرات.

وترتبط الكيمياء الحرارية ارتباطاً وثيقاً بفرع الترموديناميكا الكيميائية والذي يختص بإيجاد العلاقة بين كمية الحرارة كإحدى أنواع الطاقة والشغل وكذلك الأنواع الأخرى وارتباط ذلك بحالات الاتزان في التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية ووفقاً لذلك يمكن تقسيم التفاعلات في الكيمياء الحرارية إلى قسمين

Exothermic reactions:

تفاعلات طاردة للحرارة:

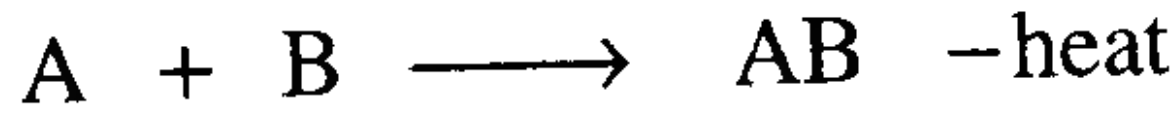
وهي التفاعلات التي يصاحبها انطلاق حرارة إلى الوسط المحيط ويمكن تمثيلها على الوجه التالي:



وكمثال احتراق الفحم أو أي غاز هيدروكربوني وعادة ما يصحبه ازدياد في درجة حرارة المحيط

تفاعلات ماصة للحرارة: Endothermic reactions:

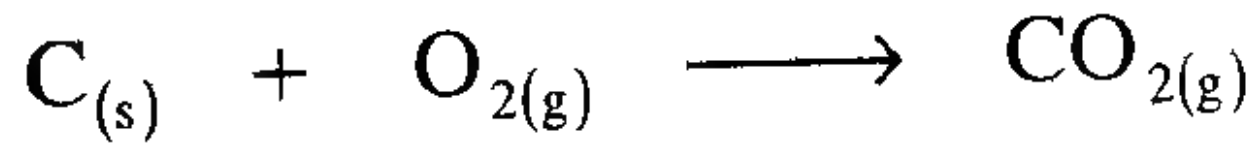
وهي التفاعلات التي يصاحبها امتصاص حرارة من الوسط المحيط ويمكن تمثيلها على الوجه التالي



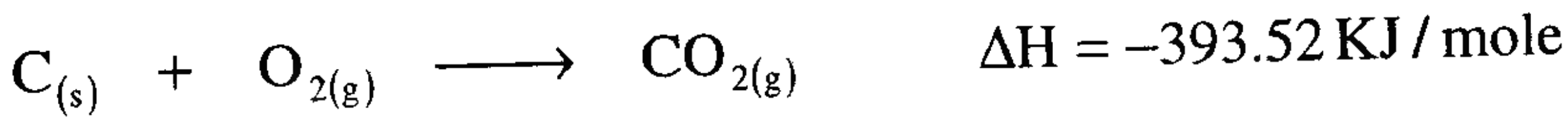
وكمثال ذوبان قطعة من الثلج وعادة ما يصحبه انخفاض في درجة حرارة المحيط.

المعادلة الترموكيميائية: Thermochemical Equation:

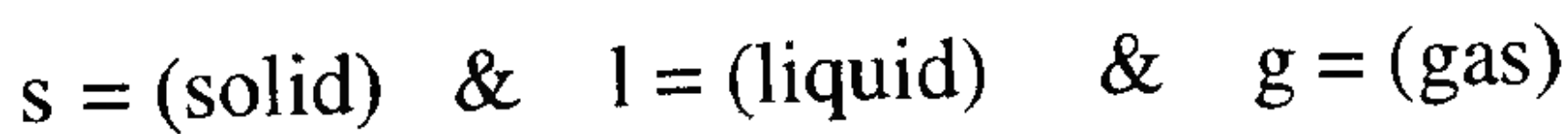
في التفاعل الآتي



المعادلة الموضحة أعلاه معادلة كيميائية موزونة لتفاعل الكربون مع الأكسجين لإنتاج ثاني أكسيد الكربون ولكن هذا التفاعل عادة لا يقصد به إنتاج ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ ولكن الأهم من ذلك هو الطاقة المنطلقة التي تستخدم في الطهي والتدفئة والصناعة وغيرها وتكون المعادلة الترموكيميائية مكتملة كالآتي:

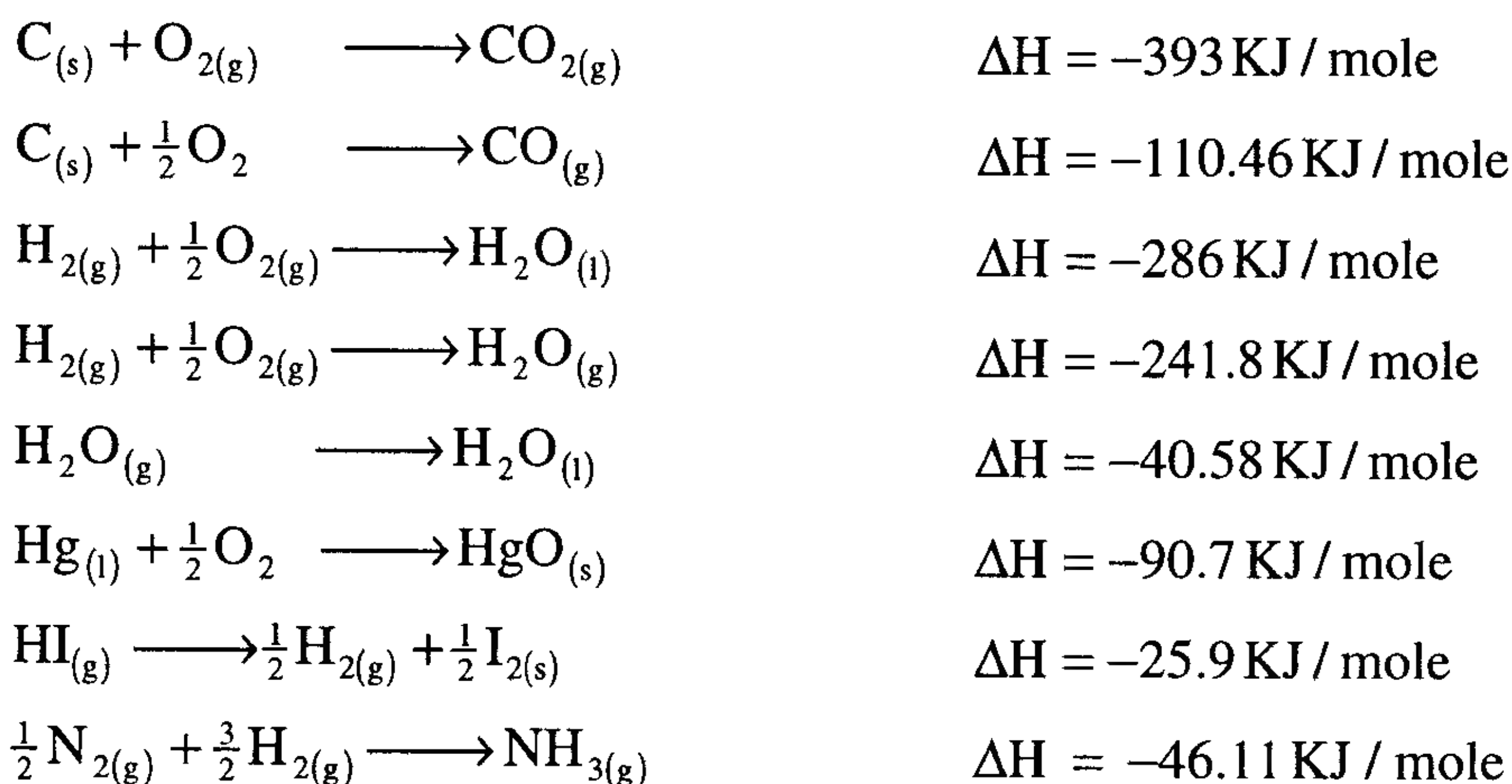


أي أنه تنطلق طاقة قدرها 393.52 كيلو جول عند احتراق 1 مول من الفحم (12 جم) مع كمية كافية من الأكسجين لإنتاج 1 مول من ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ والإشارة السالبة تعني انطلاق طاقة والموجبة تعني امتصاص طاقة وفي هذه المعادلة الترموكيميائية بالإضافة إلى تحديد الأثر الحراري على يمين المعادلة لكون التفاعل طارداً أو ماصاً للحرارة فإنه يتوجب أن نشير إلى الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والنااتجة وذلك لأهميتها في تحديد القيمة الحرارية لهذه المواد وذلك بوضعها كدليل عند أسفل ويمين رمز العنصر أو المركب وتستخدم الرموز التالية للدلالة على الحالة الفيزيائية للعناصر والمواد المتفاعلة والنااتجة.

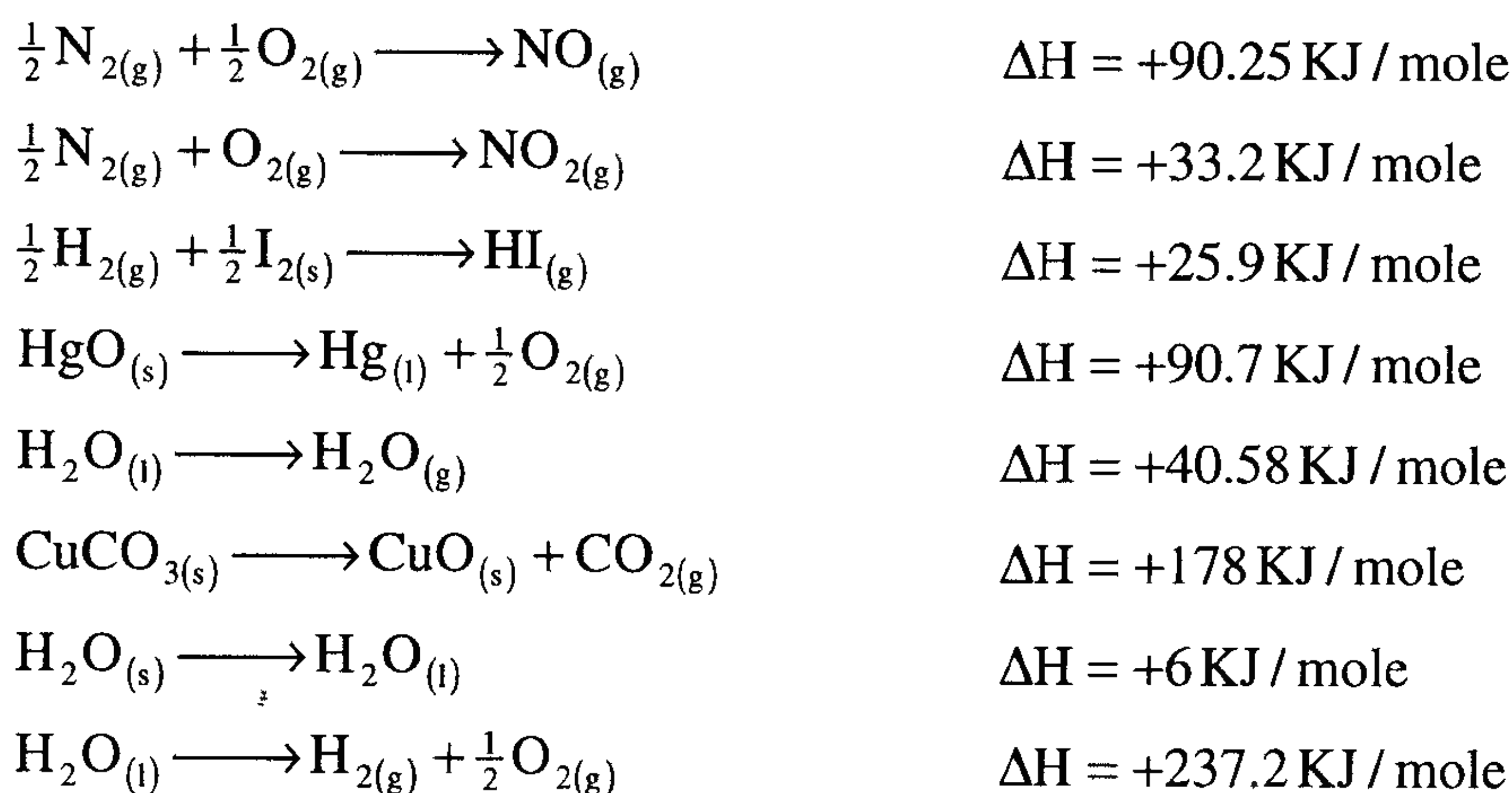


وتخضع المعادلة الترموكيميائية لكل العمليات الجبرية المعروفة ضرب،
قسمة، جمع، طرح وعندما تنقلب المعادلة نضربها $\times (-1)$ حيث إشارة ΔE & ΔH

وكأمثلة للتفاعلات الطاردة للحرارة



وكأمثلة للتفاعلات الماصة للحرارة

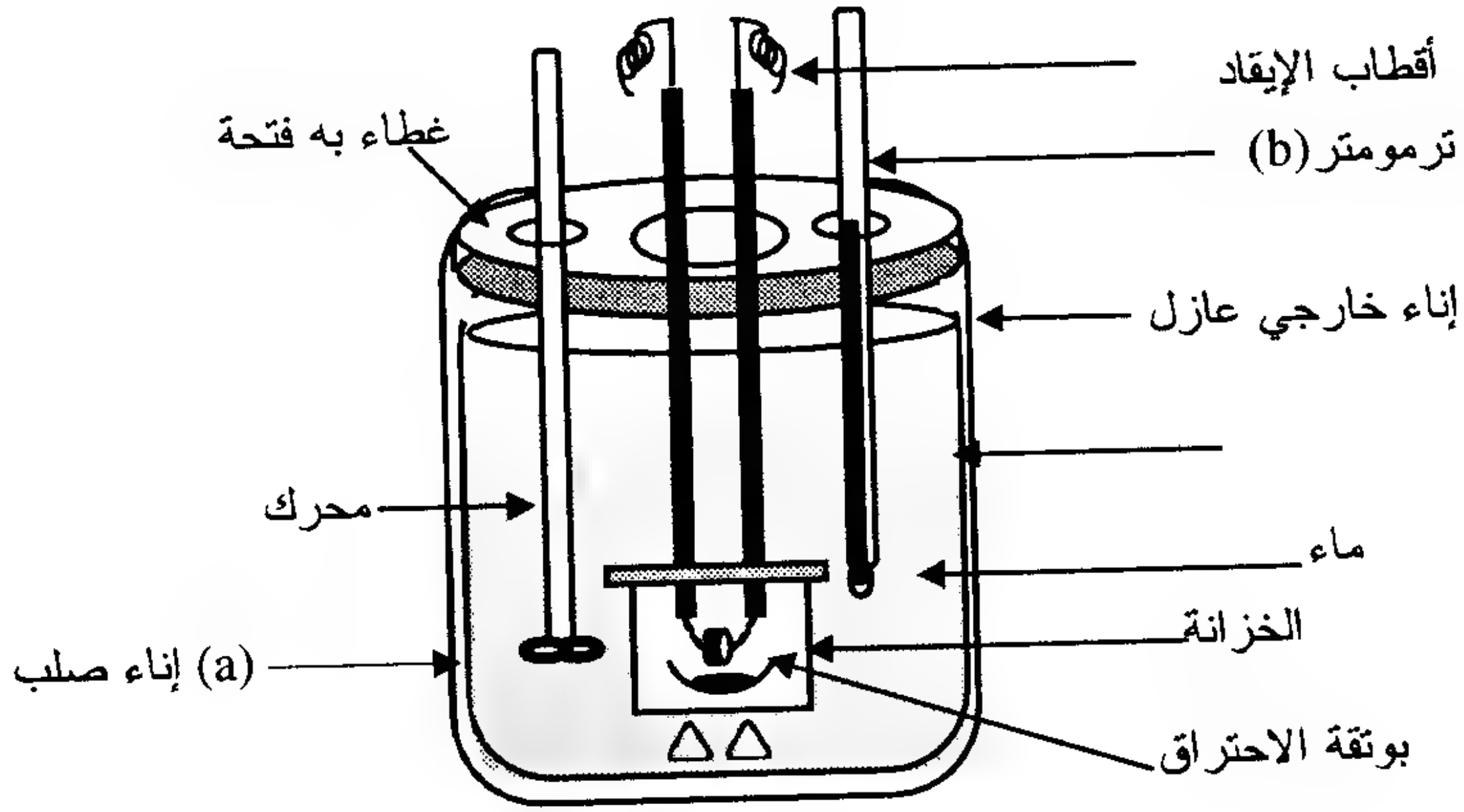


وفي الواقع نجد أن أغلب التفاعلات الكيميائية هي تفاعلات طاردة للحرارة وقليل جداً منها ما هو ماص للحرارة ونجد أيضاً أن المركبات الطاردة للحرارة تكون ثابتة عند درجات الحرارة العادية ولا تتحلل إلا عند درجات الحرارة المرتفعة

جداً، أما المركبات الماصة للحرارة فهي غير ثابتة وتتحلل بسرعة في الظروف العادية وتزداد درجة ثباتها عند درجات الحرارة المرتفعة.

تعيين حرارة التفاعل بواسطة المسعر الحراري (Bomb Calorimeter)

يتم تعيين حرارة التفاعل سواء طاردة للحرارة أو ماصة لها بواسطة جهاز يسمى المسعر الحراري، شكل (1-10) ويتكون من إناء من الصلب القوي (a) حيث يحدث فيه التفاعل مغموراً في كمية ثابتة من الماء، والمسعر كله معزول حرارياً بحيث الحرارة لا يمكن فقدها للمحيط أو اكتسابها من المحيط.



شكل (1-10) المسعر ذو الخزّانة (Bomb Calorimeter)

فإذا كان التفاعل طاردا للحرارة فإن الحرارة المنطلقة لا يمكن أن تفقد خارج النظام ولكنها تمتص بالماء ومن ثم ترتفع درجة حرارته كما تظهر في الترمومتر (b) والعكس صحيح إذا كان التفاعل ماصا للحرارة فإن درجة الحرارة تنخفض بالإضافة إلى الحرارة الممتصة بالماء فإن هناك جزءا آخر من الحرارة ستمتص بواسطة إناء الصلب (a)، ويمكن قياسها قبل إجراء التجربة بإحراق كمية من مادة معلوم حرارة احتراقها وتقاس الزيادة في درجة حرارة الترمومتر وتحسب من ذلك

كمية الحرارة بالجول الذي تسببت في هذا الارتفاع ومنها نعلم السعة الحرارية للمسعر وتستخدم باستمرار كقيمة ثابتة تضاف إلى كمية الحرارة الممتصة بالماء. مثال تم إحراق 0.1 جرام من الألومنيوم (Al) مع زيادة من الأكسجين في مسعر حراري فإذا كانت كمية الماء في المسعر هي 500 جم وارتفعت درجة حرارته من 20.58°C إلى 22.02°C والسعة الحرارية للمسعر 62.8 J/C. احسب الحرارة المنطلقة من الاحتراق لكل مول من الألومنيوم .

$$\begin{aligned} & \text{كمية الحرارة المفقودة} = \text{كمية الحرارة المكتسبة} \\ & \text{كمية الحرارة المنطلقة من 0.1 جرام من الألومنيوم} = \text{كمية الحرارة الممتصة بالماء} + \text{كمية الحرارة الممتصة بالمسعر} \end{aligned}$$

$$C \times \Delta T + m C_w \Delta T = 62.8 \frac{\text{J}}{^\circ\text{C}} \times 1.44^\circ\text{C} + 500\text{gm} \times \frac{4.184\text{J}}{\text{gm}^\circ\text{C}} \times 1.44^\circ\text{C} =$$

$$90.43 + 3012.48 = 3102.91 \text{ Joule/0.1Al}$$

$$\begin{aligned} & \text{كمية الحرارة المنطلقة من الاحتراق لكل 1 مول من الألومنيوم} \\ & = \frac{3102.91\text{J}}{0.1\text{gmAl}} \times \frac{27\text{gm}}{1\text{moleAl}} = 837785.7\text{J} = 837.8 \text{ KJ/mole} \end{aligned}$$

Heat Of Reaction (ΔH):

حرارة التفاعل:

تعرف الزيادة في القابلية التفاعل أو التغير الحراري الناتج حينما يجري التفاعل تحت ضغط ثابت باسم حرارة التفاعل ولهذا يشار إليها عادة بالرمز (ΔH_r) .

أما إذا كان التغير الحراري يصاحب عملية فيزيائية مثل تغير الحالة من الحالة السائلة إلى الحالة الغازية أو عملية ذوبان مادة أو عملية تخفيف محلول فإن الاسم الذي يطلق عليه يتغير حسب نوع التغير الفيزيائي مثل

حرارة التبخير (Heat Of Vaporization)، حرارة الذوبان (Heat Of Solution) أو حرارة التخفيف (Heat Of Dilution) وهكذا ...

وإذا كتبت حرارة التفاعل هكذا (ΔH_r°) أي توضع دائرة صغيرة أعلاه فهذا يدل على أنها ((حرارة التفاعل القياسية – Standard Heat Of Reaction)) أي أن كلاً من المواد الداخلة في التفاعل والناجمة منه توجد في حالاتها القياسية عند درجة حرارة محددة وللمواد الصلبة والسائلة تكون حالاتها القياسية هي المادة النقية الأكثر ثباتاً عند ضغط قدره 1.0 جو وبالنسبة للغازات تكون الحالات القياسية هي الغاز المثالي تحت ضغط جوي قدره 1.0 جو . وفي جميع الحالات تم الاتفاق على اعتبار أن درجة 25°C درجة الحرارة المستخدمة في الحالات القياسية .

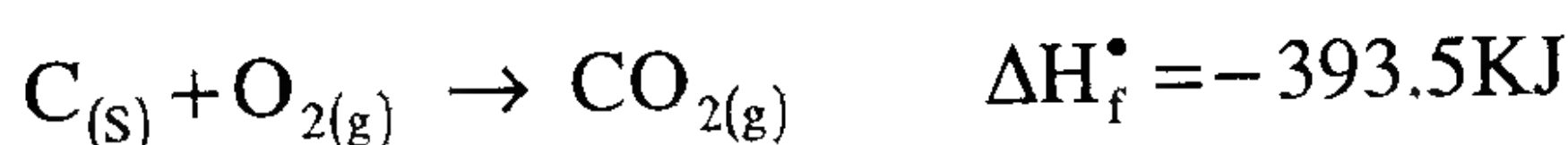
أنواع حرارة التفاعل: Types of Heat of Reaction:

تتخذ حرارة التفاعل (ΔH_r) أو حرارة التفاعل القياسية (ΔH_r°) مسميات مختلفة حسب نوع التفاعل وأهم هذه الأنواع

1. حرارة التكوين Standard Heat of Formation
2. حرارة الاحتراق Standard Heat of Combustion
3. حرارة التعادل Standard Heat of Neutralization

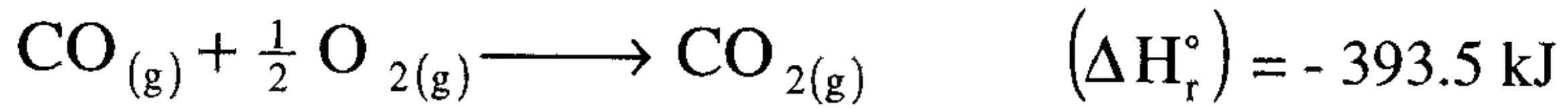
1 - حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) Standard Heat of Formation

تعرف حرارة التكوين لمركب ((أو حرارة التكوين القياسية)) وسنستخدم التعبيرين بمعنى واحد من الآن بأنها التغير الحادث في انتالبية التفاعل (ΔH) عند تكوين 1.0 مول من المركب من عناصره الأصلية تحت الظروف القياسية . فمثلاً في تفاعل تكوين ثاني أكسيد الكربون من الكربون والأكسجين :



يتكون 1.0 مول من غاز ثاني أكسيد الكربون من عناصره الأصلية تحت الظروف القياسية الكربون النقي الصلب الجرافيتي وغاز الأكسجين تحت ضغط قدره 1.0 جو ودرجة حرارة 25°C وتتطلب كمية من الحرارة قدرها 393.5 kJ .

إذا تكون حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون القياسية $(\Delta H_f^{\circ}) = -393.5 \text{ kJ}$. أما في التفاعل :



فإن الكمية المذكورة في المعادلة تمثل حرارة تفاعل أول أكسيد الكربون مع الأكسجين ولكنها تمثل حرارة تكوين ثاني أكسيد الكربون لأننا لم نبدأ بالعناصر الأصلية وهي الكربون والأكسجين.

إن الانثالبية المطلقة للمواد Absolute Enthalpy غير معروفة ولكن يمكننا الحصول على قيمة نسبية للانثالبية (حرارة تكوين) أي مادة وذلك باختيار مرجع لقياس هذه الكمية من الحرارة ولقد اتفق عالمياً على اعتبار حرارة تكوين العناصر في حالاتها القياسية $(\Delta H_f^{\circ}) = 0$ صفرًا وبذا يكون قد تحدد المرجع لقياس الانثالبية . فحرارة تكوين العناصر الآتية $\text{O}_{2(g)}$, $\text{H}_{2(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$ في حالاتها القياسية (غاز ، ضغط = 1.0 جو ودرجة الحرارة 25°C بحكم العرف = صفرًا) وكذلك (ΔH_f°) للكربون الصلب الجرافيتي (C) = صفرًا لأن الجرافيت هو صورة الكربون الصلب الأكثر ثباتاً . أما (ΔH_f°) للكربون الصلب الماسي فلا تساوي صفرًا وتساوي 1.88 kJ لأن الماس ليس الصورة الثابتة للكربون . وعليه يمكن القول بأن التفاعلات الكيميائية والتي يتكون فيها المركب من عناصره الأصلية تكون $(\Delta H_f^{\circ}) = (\Delta H_r^{\circ})$.

وحيث إن (ΔH) بوجه عام هي الفرق بين انثالبية المواد الناتجة و انثالبية المواد المتفاعلة فيكون :

$$(1) \quad (\Delta H) = \sum H_{\text{نواتج}} - \sum H_{\text{متفاعل}}$$

وترمز العلامة \sum إلى حاصل جمع أي أن القانون العام لحساب حرارة التفاعل هو:

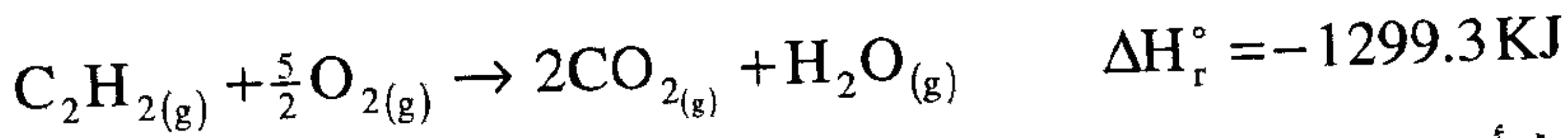
حرارة التفاعل = مجموع حرارات تكوين المواد الناتجة من التفاعل - مجموع حرارات تكوين المواد الداخلة في التفاعل

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_f^\circ \text{ للمواد المتفاعلة} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ للمواد الناتجة}$$

ونجد في الجدول رقم (1 - 10) بعض قيم حرارة تكوين المواد بوحدة (KJ/mole) مقاسة عند درجة حرارة 25°C .

2. حرارة الاحتراق Heat of Combustion

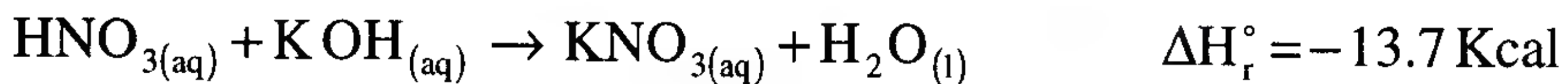
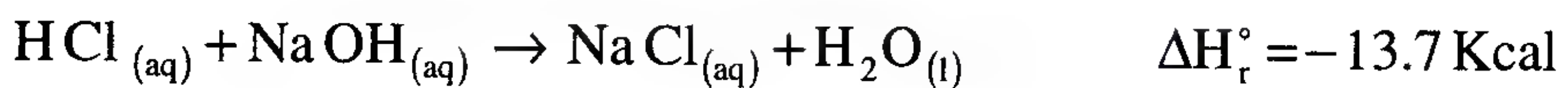
تعرف حرارة الاحتراق لمادة بأنها كمية الحرارة المنطلقة أو هي التغير في أنثالبية التفاعل (ΔH_r°) حينما يحترق 1.0 مول من المركب أو 1.0 جم ذرة من عنصر احتراقاً كاملاً في كمية وافرة من الأكسجين. ونجد أن جميع المركبات العضوية إذا احترقت في غاز الأكسجين تعطي غاز ثاني أكسيد الكربون والماء وكمثال لذلك احتراق الاستيلين في الأكسجين كما هو موضح بالمعادلة التالية:-



ويلاحظ أن جميع عمليات الاحتراق تكون مصحوبة بانطلاق في الحرارة.

3. حرارة التعادل Heat of Neutralization

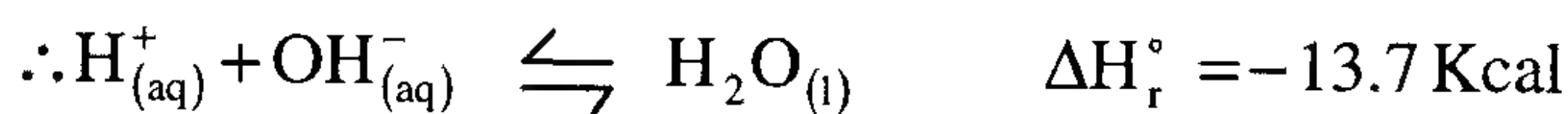
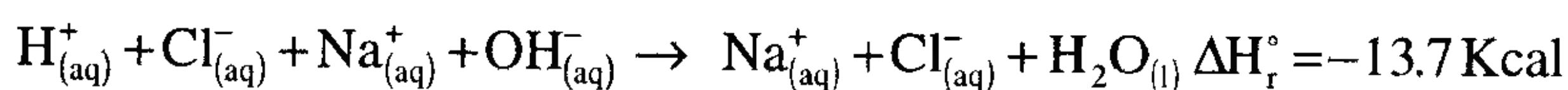
تعرف حرارة التعادل بأنها كمية الحرارة المنطلقة أو حينما يتعادل 1.0 جم مكافئ من حمض مع 1.0 جم مكافئ من قلوي من محاليلها المائية المخففة. ويرمز للمحلول المائي المخفف بالرمز (aq) ولقد وجد أنه في حالة تعادل الأحماض القوية مثل (حمض الهيدروكلوريك - النيتريك - والكبريتيك) مع القواعد القوية مثل (هيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم) فإن حرارة التعادل تكون مقداراً ثابتاً وتساوي 13.7 Kcal أو (57.3 KJ) ويتضح ذلك من الأمثلة التالية:-



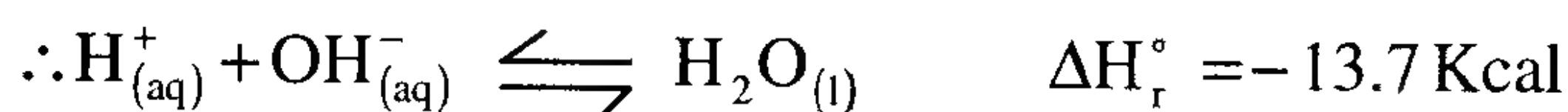
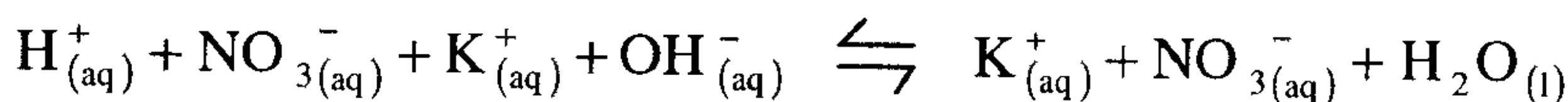
وفي المعادلتين السابقتين تكون قيمة حرارة التعادل أي كمية الحرارة الناتجة حين يتفاعل الوزن المكافئ للحمض مع الوزن المكافئ للقلوي مقداراً ثابتاً بصرف النظر عن نوع الحمض أو القلوي. أما في حالة الأحماض الضعيفة (مثل حمض الخليك) أو القواعد الضعيفة (مثل هيدروكسيد الأمونيوم) فإن حرارة التعادل لا تكون ثابتة وتعتمد قيمتها على نوع الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة وفي أغلب الحالات تكون أقل من 13.7 Kcal.

ويمكن تفسير هذه الظاهرة على أساس النظرية الأيونية (Ionic Theory) وتبعاً لهذه النظرية تكون الأحماض القوية والقواعد القوية الكتروليتات قوية أي تتأين تأيناً كاملاً في المحلول، أما الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة فتعتبر الكتروليتات ضعيفة أي أنها تتأين تأيناً جزئياً (غير كامل) في المحلول وبكتابة المعادلتين السابقتين في الصورة الأيونية نحصل على:-

في حالة تعادل حمض الهيدروكلوريك بهيدروأكسيد الصوديوم

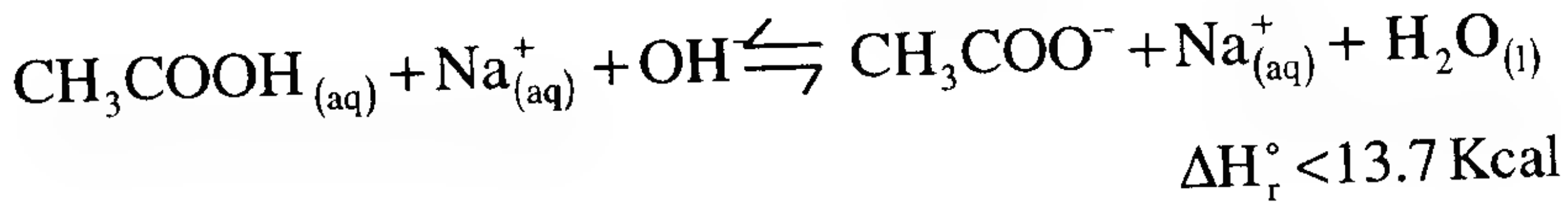


وفي حالة تعادل حمض النيتريك بهيدروكسيد البوتاسيوم يكون التفاعل الأيوني على الوجه الآتي:-



ويتضح أنه في كلا الحالتين يكون التفاعل الأيوني الصافي النهائي واحداً وهي اتحاد أيون الهيدروجين للحمض مع أيون الهيدروكسيل للقلوي لتكوين جزئي واحد

من الماء. إذا من المتوقع أن تكون حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية مقداراً ثابتاً لأنها في جميع الحالات تمثل حرارة تكوين جزئ واحد من الماء من أيوناته. أما في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة والتي لا تتأين تأيناً كاملاً في المحلول ويلزمها قدر معين من الطاقة لكي يتم تأينها يعرف باسم طاقة التأين (Ionization Energy) فإن هذا القدر يؤخذ من الطاقة الناتجة أثناء التعادل وبذلك تقل حرارة التعادل نفسها عن 13.7Kcal بمقدار الحرارة اللازمة لتأين الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة ويكتب تفاعل تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم إلى الوجه التالي:-



جدول (1-10) قيم حرارة التكوين المواد (ΔH_f^0) بوحدة (KJ/mole)
مقاسة عند درجة C 25° .

المادة	(ΔH_f^0)	المادة	(ΔH_f^0)
Ag Br (s)	-99.5	H ₂ O (g)	-241.8
Ag Cl (s)	-127.0	H ₂ O (l)	-285.8
Ag I(s)	-62.4	H ₂ O ₂ (l)	-187.6
Ag ₂ O(s)	-30.6	H ₂ S (g)	-20.1
Ag ₂ S(s)	-318	H ₂ SO ₄ (l)	-811.3
Al ₂ O ₃ (s)	-1669.8	Hg O (s)	-90.7
BaCl ₂ (s)	-860.1	Hg S (s)	-58.2
BaCO ₃ (s)	-1218.8	KBr (s)	-392.2
BaO(s)	-558.1	KCl (s)	-435.9
BaSO ₄ (s)	-1465.2	K Cl O ₃ (s)	-391.4
CaCl ₂ (s)	-795.0	K F (s)	-562.6
CaCO ₃ (s)	-1207.0	Mg Cl ₂ (s)	-641.8
CaO (s)	-635.5	Mg CO ₃ (s)	-113
Ca(OH) ₂ (s)	-986.6	Mg O (s)	-601.8
CaSO ₄ (s)	-1432.7	Mg (OH) ₂ (s)	-924.7
CCl ₄ (l)	-139.5	Mg SO ₄ (s)	-1278.2
CH ₄ (g)	-74.8	MnO (s)	-384.9
CHCl ₃ (l)	-131.8	MnO ₂ (s)	-519.7
CH ₃ OH (l)	-238.6	Na Cl (s)	-411.0
CO (g)	-110.5	Na F (s)	-569.0
CO ₂ (g)	-393.5	NaOH (S)	-426.7
C ₆ H ₆ (l)	+8.99	NH ₃ (g)	-46.2
C ₂ H ₂ (g)	+226.7	NH ₄ Cl (s)	-315.4
C ₂ H ₄ (g)	+52.3	NH ₄ NO ₃ (s)	-365.1
C ₂ H ₆ (g)	-84.7	NO (g)	+90.4
C ₃ H ₈ (g)	-103.8	Ni O (s)	-244.3
n - C ₄ H ₁₀ (g)	-124.7	Pb Br ₂ (s)	-277.0
n -C ₅ H ₁₂ (l)	-173.1	Pb Cl ₂ (s)	-359.2
C ₂ H ₅ OH (l)	-277.6	Pb O (s)	-217.9
Co O (s)	-239.3	Pb O ₂ (s)	-276.6
Cr ₂ O ₃ (s)	-1128.4	Pb ₃ O ₄ (s)	-734.7
Cu O(s)	-155.2	P Cl ₃ (g)	-306.4
Cu ₂ O (s)	-166.7	P Cl ₅ (g)	-398.9
CuS (s)	-48.5	Si O ₂ (s)	-859.4
CuSO ₄ (s)	-769.9	Sn Cl ₂ (s)	-349.8
Fe ₂ O ₃ (s)	-822.2	Sn Cl ₄ (l)	-545.2
Fe ₃ O ₄ (s)	-1120.9	Sn O (s)	-280.2
HBr (g)	-36.2	Sn O ₂ (s)	-580.7
HCl (g)	-92.3	S O ₂ (g)	-296.1
HF (g)	-268.6	S O ₃ (g)	-395.2
HI (g)	+25.9	Zn O (s)	-348.0
HNO ₃ (l)	-173.2	Zn S (s)	-202.9

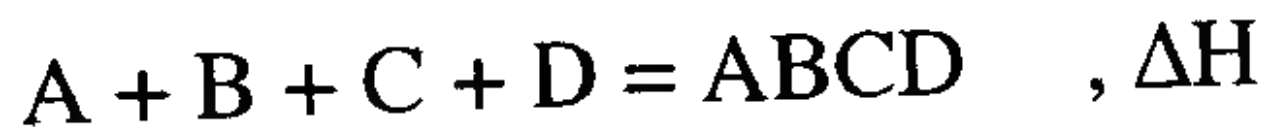
قانون هس:

Hess's Law (1840):

وهو قانون الجمع الحراري الثابت: Law of Constant Heat of Summation
وينص على أن: "كمية الحرارة المرافقة لتفاعل ما أو التغير في الانتالبية لأي تفاعل كيميائي هو مقدار ثابت سواء تم التفاعل بطريق مباشر في خطوة واحدة أو بطريق غير مباشر وعبر عدة خطوات".

ولكي تفهم هذا القانون نعتبر تكوين جزئي من المركب ABCD من عناصره الأصلية الأربعة تحت ضغط ثابت، ونجد أن لدينا طريقتين :

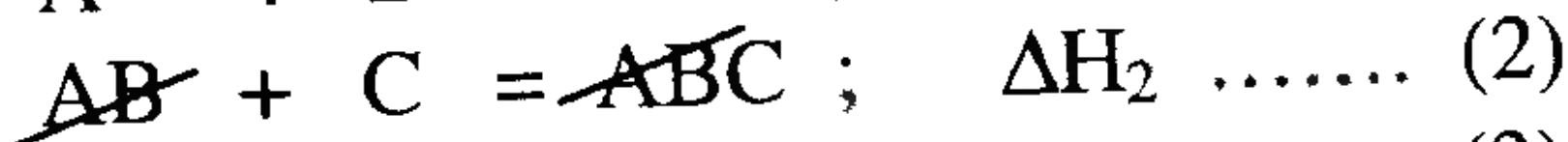
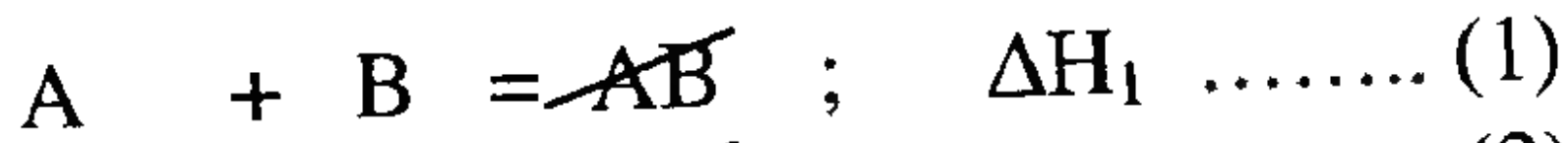
أ- الطريقة المباشرة Direct Method



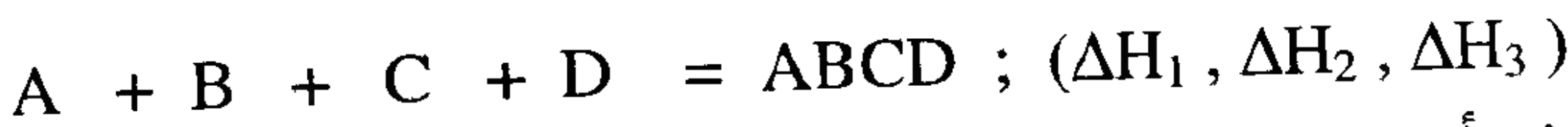
أي يتكون جزئي واحد من المركب في خطوة واحدة ويكون التغير في إنتالبية التفاعل هو (ΔH) .

ب- الطريقة غير المباشرة Indirect Method

وسيجري تكوين جزئي المركب من عناصره على خطوات كالاتي



وبجمع التفاعلات الثلاثة السابقة نجد أن



وتبعاً لقانون هس لابد أن يكون

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

أي أن ΔH للتفاعل تساوي مقداراً ثابتاً بصرف النظر عما إذا كان التفاعل قد أجرى في خطوة واحدة أو على عدة خطوات - المهم أن تبدأ دائماً بنفس المواد الابتدائية (A , B , C & D) وننتهي دائماً بنفس المواد النهائية، أي المركب (ABCD).

ونستفيد من قانون هس في حالتين:

- (1) قياس إنثالبية تفاعل ما بعملية حسابية بسيطة دون الحاجة لإجراء تجربة عملية.
- (2) قياس إنثالبية تفاعل لا يمكن قياسها معملياً مثلاً (إنثالبية تكوين أول أكسيد الكربون) أمثلة لتوضيح قانون هس:

(1) قياس إنثالبية تفاعل ما بعملية حسابية بسيطة دون الحاجة لإجراء تجربة عملية
أ) احتراق $C_{(s)}$ مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ في خطوة واحدة

$$C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)} \quad \Delta H = -393.52 \text{ KJ}$$

وهذا التحول (أو تكوين ثاني أكسيد الكربون) يمكن أن يتم في خطوتين

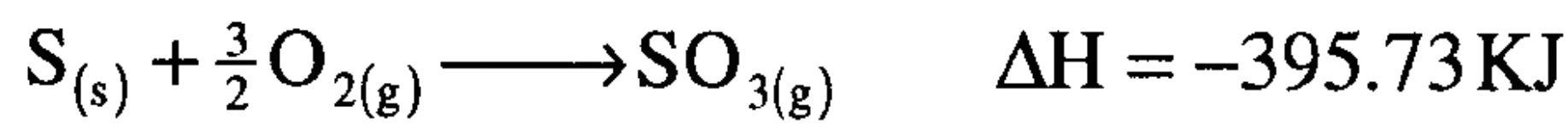
(i) الأولى تفاعل الكربون مع الأكسجين لتكوين أول أكسيد الكربون CO ثم الثانية

(ii) بتفاعل $CO_{(g)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين $CO_{2(g)}$



نحصل على نفس النتيجة التي حصلنا عليها في التفاعل المباشر بين $O_{2(g)}$ ، $C_{(s)}$ في خطوة واحدة.

ب) احتراق الكبريت $S_{(s)}$ مع الأكسجين $O_{2(g)}$ لتكوين ثالث أكسيد الكبريت $SO_{3(g)}$ في خطوة واحدة



وهذا التحول (أو تكوين ثالث أكسيد الكبريت) يمكن أن يتم في خطوتين

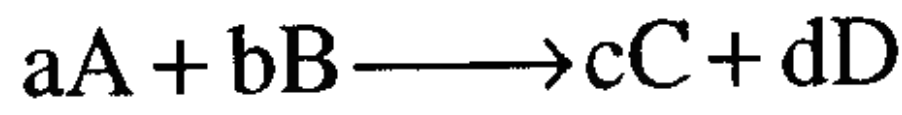
(i) الأولى تفاعل الكبريت مع الأكسجين لتكوين ثاني أكسيد الكبريت SO_2 ثم الثانية

(ii) بتفاعل $SO_{2(g)}$ مع $O_{2(g)}$ لتكوين $SO_{3(g)}$



نحصل على نفس النتيجة التي حصلنا عليها في التفاعل المباشر بين $S_{(s)}$ ، $O_{2(g)}$ في خطوة واحدة.

وكنتيجة لقانون هس يمكن قياس دوال الحالة لأي تفاعل بعلاقة بسيطة كالآتي:
حساب انثالبية التفاعل ΔH_r° بمعرفة انثالبيات التكوين القياسية للتفاعل الآتي العام



نستطيع أن نحسب ΔH_r° لهذا التفاعل من العلاقة

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_{f(\text{prod})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{react})}^\circ$$

حساب انثالبية تكوين ΔH_f° إحدى المواد بمعرفة انثالبية التفاعل نستخدم العلاقة السابقة حيث بمعرفة ΔH_r° نستطيع معرفة حرارة تكوين أي من المواد المتفاعلة أو الناتجة (مجهول واحد)

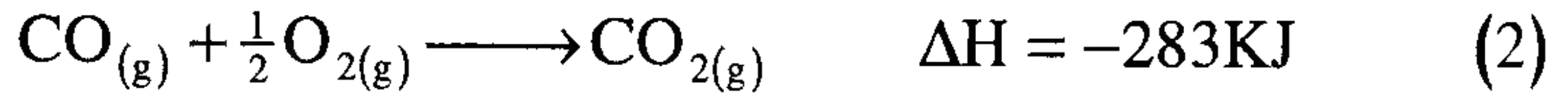
ج. حساب حرارة احتراق مادة ما من انثالبيات التكوين
نوجد معادلة حرارة الاحتراق للمركب مع الأكسجين ونوزنها وهنا تتطابق قيمة $(\Delta H_r^\circ = \Delta H_c^\circ)$ ومن ذلك نحسب ΔH_c° باستخدام المعادلة (1) ومن انثالبيات التكوين للمواد المتفاعلة والناتجة (كما سنلاحظ ذلك في المسائل المحولة).

(2) قياس انثالبية تفاعل لا يمكن قياسها معملياً

وذلك أن المعادلات الترموكيميائية يمكن جمعها أو طرحها للحصول على نتيجة لا يمكن الحصول عليها معملياً.

فعندما يتطلب الأمر المقارنة بين الحرارة المنطلقة من احتراق أول أكسيد الكربون (CO) ، ثاني أكسيد الكربون (CO_2) مع الأكسجين وهما غازان مهمان تجارياً (لمعرفة القيمة الحرارية لكل منهما The calorific value) نجد أن حرارة احتراق $C_{(s)}$ مع الأكسجين $O_{2(g)}$ لتكوين أول أكسيد الكربون CO لا يمكن عملياً وذلك لأن CO يحترق بسهولة أكثر من C مع الأكسجين ولذلك فعندما نقوم بحرق $C_{(s)}$ مع الكمية المحددة نظرياً من الأكسجين لإنتاج أول أكسيد الكربون فإننا في الواقع نحصل على خليط من النواتج هي CO & CO_2 وأيضاً $C_{(s)}$ غير محترق بدلا من أول أكسيد الكربون فقط CO ، ولكن بواسطة قانون

هس نستطيع أن نحسب حرارة احتراق $C_{(s)}$ إلى $CO_{(g)}$ من التفاعلين الممكنين
أجراؤهما معملياً كما هو واضح من المعادلتين الآتيتين:



وبقلب المعادلة (2) وجمعها مع المعادلة (1) نحصل على معادلة احتراق الكربون
إلى CO



مثال:

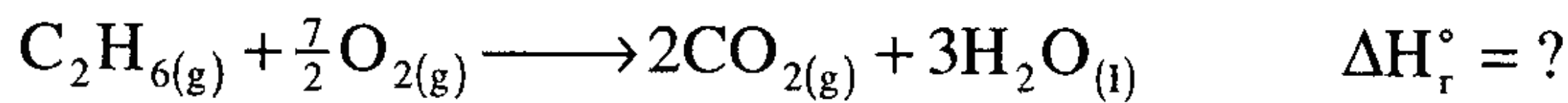
احسب حرارة احتراق 1.0 مول من الايثان $C_2H_{6(g)}$ مع الأكسجين لتكوين غاز
ثاني أكسيد الكربون والماء وحيث ان المواد المتفاعلة والنواتجة في حالتها القياسية
علماً بأن

$$\Delta H_f^\circ(C_2H_{6(g)}) = -84.7 \text{ KJ} \quad \Delta H_f^\circ(CO_{2(g)}) = -393.5 \text{ KJ}$$

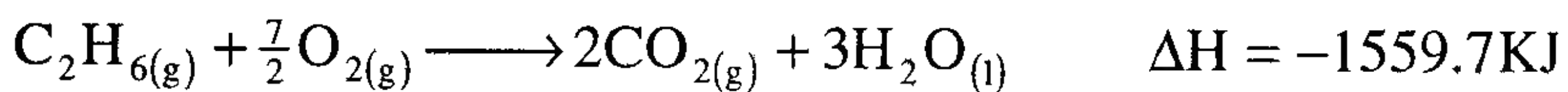
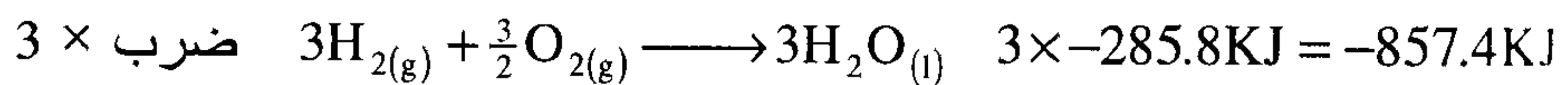
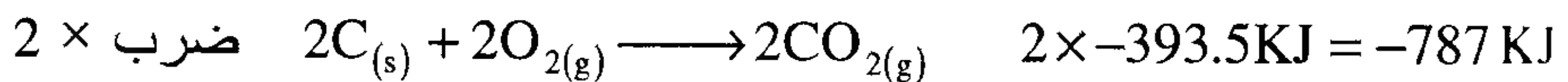
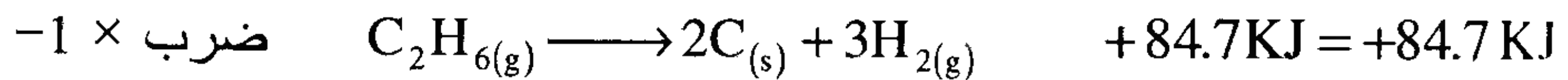
$$\Delta H_f^\circ(H_2O_{(l)}) = -285.8 \text{ KJ}$$

الحل

نوجد أولاً معادلة احتراق الايثان ونوزنها



ومن حرارة التكوين ΔH_f° للثلاث مركبات $C_2H_{6(g)}$ ، $CO_{2(g)}$ ، $H_2O_{(l)}$ من
عناصرها نستطيع بجمع الثلاث معادلات لتكوينها وأن نصل إلى المعادلة المطلوبة
لاحتراق الايثان



الانثالبية أو المحتوى الحراري: Enthalpy or Heat Content:

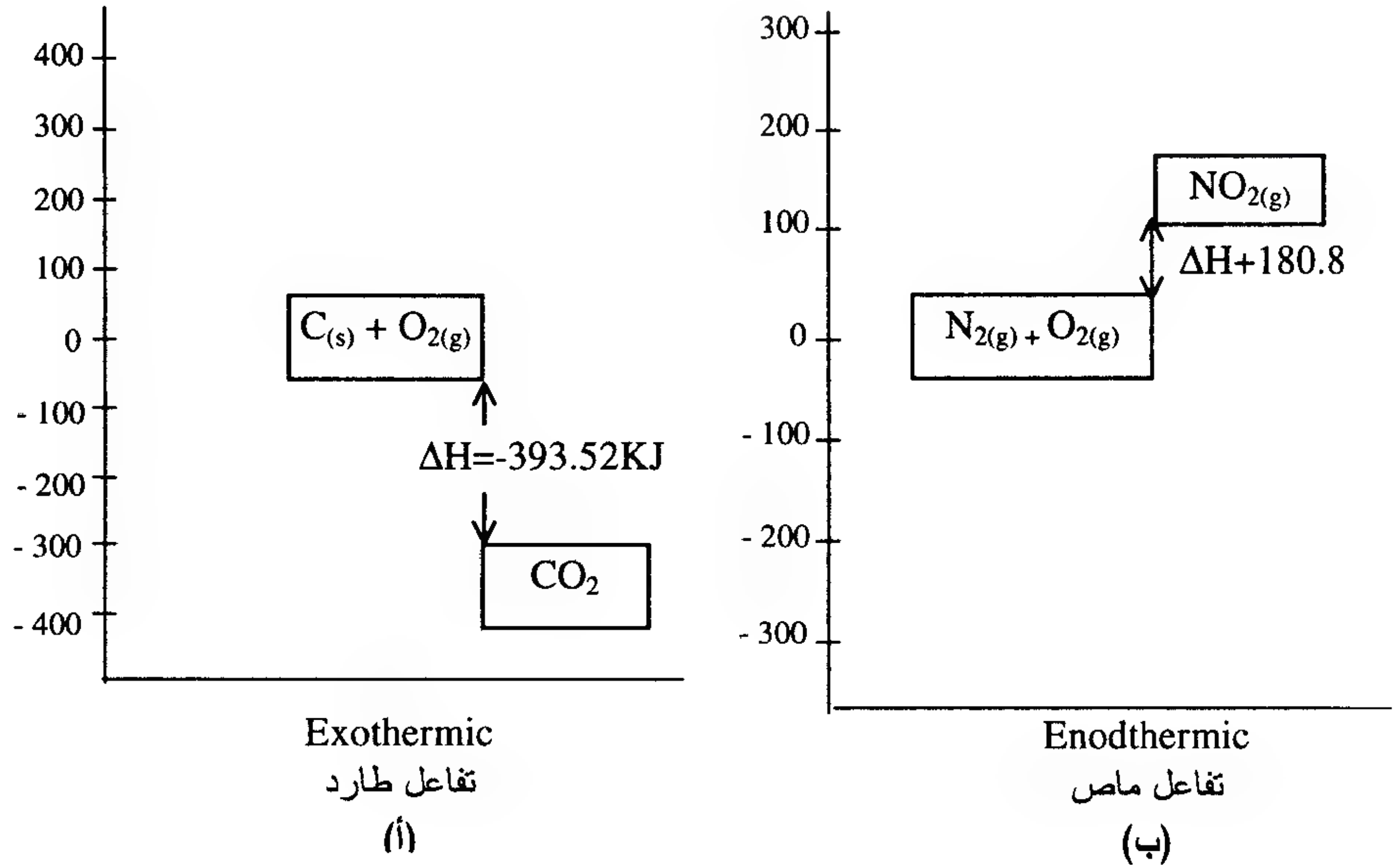
عادة ما تجرى التفاعلات الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية في جو المعمل في أواني مفتوحة مثل أنابيب الاختبار أو الكؤوس أو الدوارق أي أنها تتم تحت ضغط ثابت هو الضغط الجوي وليس عند حجم ثابت (كما علمنا في المسعر الحراري). ونظراً لأن الكثير من هذه التغيرات هي تفاعلات غازية فإنه عادة ما يصاحبها زيادة أو نقص في الحجم ففي الحالة الأولى (زيادة في الحجم) يعمل النظام شغلاً يقدر بحاصل ضرب $(P\Delta v)$ أي يفقد النظام جزءاً من طاقته نتيجة لتمدده وفي الحالة الثانية (نقص في الحجم) يكون الشغل المبذول في صالح النظام نفسه أي يكتسب النظام جزءاً من الطاقة نتيجة لنقص الحجم.

ويمكن التعبير عن التغير في الطاقة لتفاعل ما بأنه الفرق بين طاقة المواد الناتجة والمتفاعلة، فإذا كانت طاقة نواتج التفاعل أعلى من طاقة المواد المتفاعلة فإننا لابد وأن نمد التفاعل بكمية من الطاقة تساوي هذا الفرق لجعله يستمر (ΔH) والعكس صحيح إذا كانت طاقة نواتج التفاعل أقل من طاقة المواد المتفاعلة فإننا نحصل على طاقة من هذا التفاعل (ΔH) سالبة ويعبر عن ذلك بالعلاقة

$$Q_p = H_{\text{prod}} - H_{\text{react}}$$

فمثلاً عند احتراق غاز أو وقود فالحرارة الناتجة من هذا الاحتراق أو التفاعل تسمى المحتوى الحراري (heat content) أو الانثالبي ونرمز له بالرمز H وتحت ضغط ثابت بالرمز Q_p .

وتصبح الصورة أكثر فأكثر بمراجعة الشكل (2-10) والذي يبين التغير في الانثالبية لتفاعل طارد للحرارة $C_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow CO_{2(g)}$ ولتفاعل آخر ماص للحرارة $N_{2(g)} + O_{2(g)} \longrightarrow 2NO_{(g)}$ ، ويلاحظ في الحالة الأولى أن المواد المتفاعلة تكون في مستوى من الطاقة أعلى من مستوى المواد الناتجة (انثالبية أكبر أو محتوى حراري أكبر) وبذلك تكون قيمة (ΔH) للتفاعل سالبة وفي الحالة الثانية تكون انثالبية المواد الناتجة أعلى من انثالبية المواد المتفاعلة وبذلك تصبح (ΔH) للتفاعل موجبة.



شكل (10-2) يوضح المحتوى الحراري (أ) تفاعل طارد، (ب) تفاعل ماص

وكما ذكرنا سابقا فإنه يصعب قياس الانثالبية المطلقة (H) للمواد المتفاعلة أو الناتجة من التفاعل ويكون من السهل قياس التغير في الانثالبية التفاعل $\Delta H = H_2 - H_1$. وهذا لا يعني مطلقا أنه لا توجد انثالبية مطلقة للمواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل فإنثالبية أية كمية من المادة النقية عند ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة كمية مميزة ومحددة شأنها في ذلك شأن دوال الحالة الأولى مثل الحجم (V) والضغط (P). فكما أن لوحد مول من غاز $\text{CO}_2(\text{g})$ حجم معروف عند درجة حرارة وضغط محددين وكذلك يكون له انثالبية محددة (H) تحت هذه الظروف وتزداد انثالبية المواد (H) برفع درجة الحرارة وتقل بانخفاضها فإنثالبية 1.0 جرام من الماء السائل عند درجة 100°C أعلى من انثالبيته عند درجة الصفر المئوي 0°C مقدار 100 سعر (كالوري) أو 418.4 جول حيث الحرارة النوعية للماء تساوي 1.0 سعر أو $4.184\text{J/g}^\circ\text{C}$ أي أن

$$\begin{aligned} H_{100^\circ\text{C}} - H_{0^\circ\text{C}} &= 100 \text{ calorie} \\ &= 418.4 \text{ joule} \end{aligned}$$

وعند تحويل 1.0 جرام من الماء السائل عند درجة 100°C إلى بخار عند نفس الدرجة وتحت الضغط الجوي فإنه يلزم امتصاص كمية من الحرارة تعرف بالحرارة الكامنة للتصعيد Latent heat of vaporization وهي كمية ثابتة ومعروفة وتساوي 540 كالوري أو 2257 جول/جم وبذلك تكون انتالبية 1.0 جرام من بخار الماء عند 100°C أعلى من انتالبية 1.0 جرام من الماء السائل عند نفس الدرجة بمقدار 540 سعراً أو 2257 جول ونظراً لأرتفاع انتالبية البخار تكون الحروق الناشئة من بخار الماء أشد من الحروق الناتجة عن الماء الذي يغلي

$$H_{100(\text{vap})}^{\circ} - H_{100(\text{l})}^{\circ} = 2257 \text{ J/gm}$$

الطاقة الداخلية:

Internal Energy (E):

الطاقة الداخلية مثل Enthalpy هي صفة الحالة (State property) أي قيمتها ثابتة عندما تتحدد حالة النظام.

فمثلاً عينة من غاز الهيدروجين (H_2) قدرها 1.0 مول عند 25°C وضغط جوي لها قيمة ثابتة من الطاقة الداخلية وهي مجموع أنواع الطاقات التي تمتلكها جزيئات هذا المول من الهيدروجين وهذه تتضمن:-

- طاقة الرباط ($\text{H}-\text{H}$) الذي يربط ذرتي جزيء الهيدروجين.

- قوى التجاذب بين البروتون والإلكترون لذرة الهيدروجين.

- طاقة حركة جزيئات الهيدروجين.

وواضح أن هذه الطاقة الداخلية لا يسهل حسابها أو تقديرها ولكن بدلاً من ذلك نستطيع أن نحسب مقدار التغير في هذه الطاقة (ΔE) مستخدماً العلاقة

$$\Delta E = Q - W \dots\dots\dots (2)$$

حيث: ΔE = التغير في الطاقة الداخلية

Q = كمية الحرارة (إذا امتصها النظام كانت موجبة +ve، وإذا فقدتها النظام كانت سالبة -ve).

W = الشغل (إذا بذل بواسطة النظام كان موجب +ve، وإذا بذل على النظام كان سالباً -ve)

القانون الأول للترموديناميكا الحرارية: First Law of Thermodynamics:

الذي ينص على: في أي عملية فإن التغير في الطاقة الداخلية يساوي الفرق بين الحرارة الممتصة بالنظام والشغل المبذول بهذا النظام أي $(\Delta E = Q - W)$ مثال:

إذا تمدد غاز تحت ضغط مكبس وامتص كمية من الحرارة قدرها 100.0 جول بينما قام هذا الغاز (هذا النظام) لعمل شغل على المحيط قدره 60.0J.

$$\Delta E = Q - W = 100 - 60 = 40J$$

فإننا نستطيع القول إن الطاقة الداخلية لهذا الغاز 40 جول مثال:

إذا تمدد غاز تحت ضغط مكبس وامتص كمية من الحرارة قدرها 1000J جول بينما قام بعمل شغل قدره 1800J جول. احسب ΔE لهذا النظام

$$Q \text{ الحرارة الممتصة بالنظام} = +1000J$$

$$W \text{ الشغل المبذول بواسطة النظام} = +1800J$$

$$\Delta E = Q - W$$

$$= 1000 - (+1800) = -800J$$

أي حالة تفاعل كيميائي نستطيع بطريقة مبسطة حساب التغير في الطاقة الداخلية وذلك بإجراء التفاعل في مسعر حواري (Bomb Calorimeter) وفي هذه الحالة لا يوجد تغير في الحجم $\Delta V = 0$ ولا يقوم النظام بعمل شغل ($W = 0$) وبتطبيق العلاقة

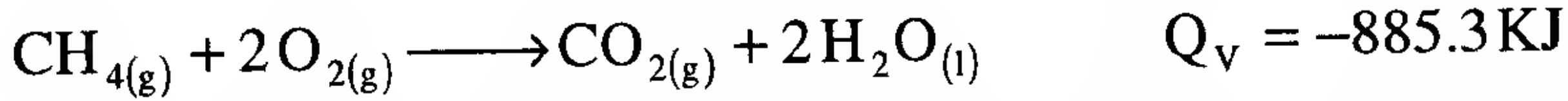
$$\Delta E = Q - W$$

$$= Q - 0 = Q$$

$$\Delta E = Q_v$$

أي أن

حيث Q_v تمثل كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة في هذه العملية تحت الضغط
الثابت للتفاعل الآتي



أي أنه عند احتراق 1.0 مول من غاز الميثان 16.0 جرام مع الأكسجين في مسعر
حراري يمكن الحرارة المنطلقة بأنها (885.3 KJ) وعليه فإن

$$\Delta E = Q - W = -885.6 \text{ KJ}$$

أي أن

الطاقة الداخلية لنواتج الاحتراق $(1\text{moleCO}_{2(g)} + 2\text{moleH}_2\text{O}_{(l)})$ أقل بمقدار
 (885.3 KJ) من الطاقة الداخلية للمواد المتفاعلة $(1\text{moleCH}_{4(g)} + 2\text{moleO}_{2(g)})$
في معادلة احتراق غاز الميثان في المثال السابق إذا استخدمت كمية الحرارة
 (Q_v) الناتجة من احتراق 1.0 كجم من غاز الميثان بكفاءة (100%) احسب حجم
الماء الذي يمكن تسخينه من 22.0°C إلى 50.0°C

$$1\text{kg} = 1000\text{gm} = \frac{1000}{16} = 62.5 \text{ mole}$$

$$1.0\text{mole of CH}_{4(g)} (16\text{gm}) \quad \text{يطلق} \quad 885.3 \text{ KJ}$$

$$62.5\text{mole of CH}_{4(g)} \quad \text{X} \quad \text{KJ}$$

$$x (\text{CH}_4 \text{ من غاز}) = 62.5 \times 885.3 = 55331.25 \text{ KJ}$$

$$Q = mc\Delta T$$

$$55331.25 \times 10^3 \text{ J} = m \times \frac{4.184 \text{ J}}{\text{gm } ^\circ\text{C}} \times (50 - 22) ^\circ\text{C}$$

$$= m \times 117.152 \text{ J/gm}$$

$$(\text{كتلة الماء}) m = \frac{55331.25 \times 10^3}{117.152} = 472.3 \times 10^3 \text{ gm}$$

وحيث إن كثافة الماء 1gm/cc ، حجم الماء $472.3 \times 10^3 \text{ cm}^3$ أو 472.3 لتر

تعيين التغير في الطاقة الداخلية (ΔE)

يمكن حسابه من العلاقة ($\Delta E = Q - W$) القانون الأول للديناميكا الحرارية حيث Q ، W يمكن قياسها ولكن ΔE يمكن استنتاجها من العلاقة.

تعيين ΔE بواسطة المسعر الحراري (Bomb Calorimeter) كمية الحرارة المرافقة لتفاعل كيميائي يمكن تعيينها معمليا بواسطة المسعر وحيث إن التفاعل في المسعر لا يتخلله تغير في الحجم ولذلك لا توجد فرصة للنظام ليقوم هو بعمل شغل أو لعمل شغل عليه ولذلك $W = 0$ وعليه فإن $\Delta E = Q_v$ وعليه فإن التغير في الطاقة الداخلية للنظام تساوي كمية الحرارة المتبادلة مع المحيط وتسمى حرارة التفاعل عند ضغط ثابت Q_v .

العلاقة بين المحتوى الحراري ΔH & والتغير في الطاقة الداخلية ΔE

ترتبط انثالبية مادة ما مع طاقتها الداخلية بالعلاقة

$$H = E + PV \quad \text{..... (3)}$$

بتطبيق العلاقة (1) السابقة على أي تفاعل كيميائي أو تغير فيزيائي يكون

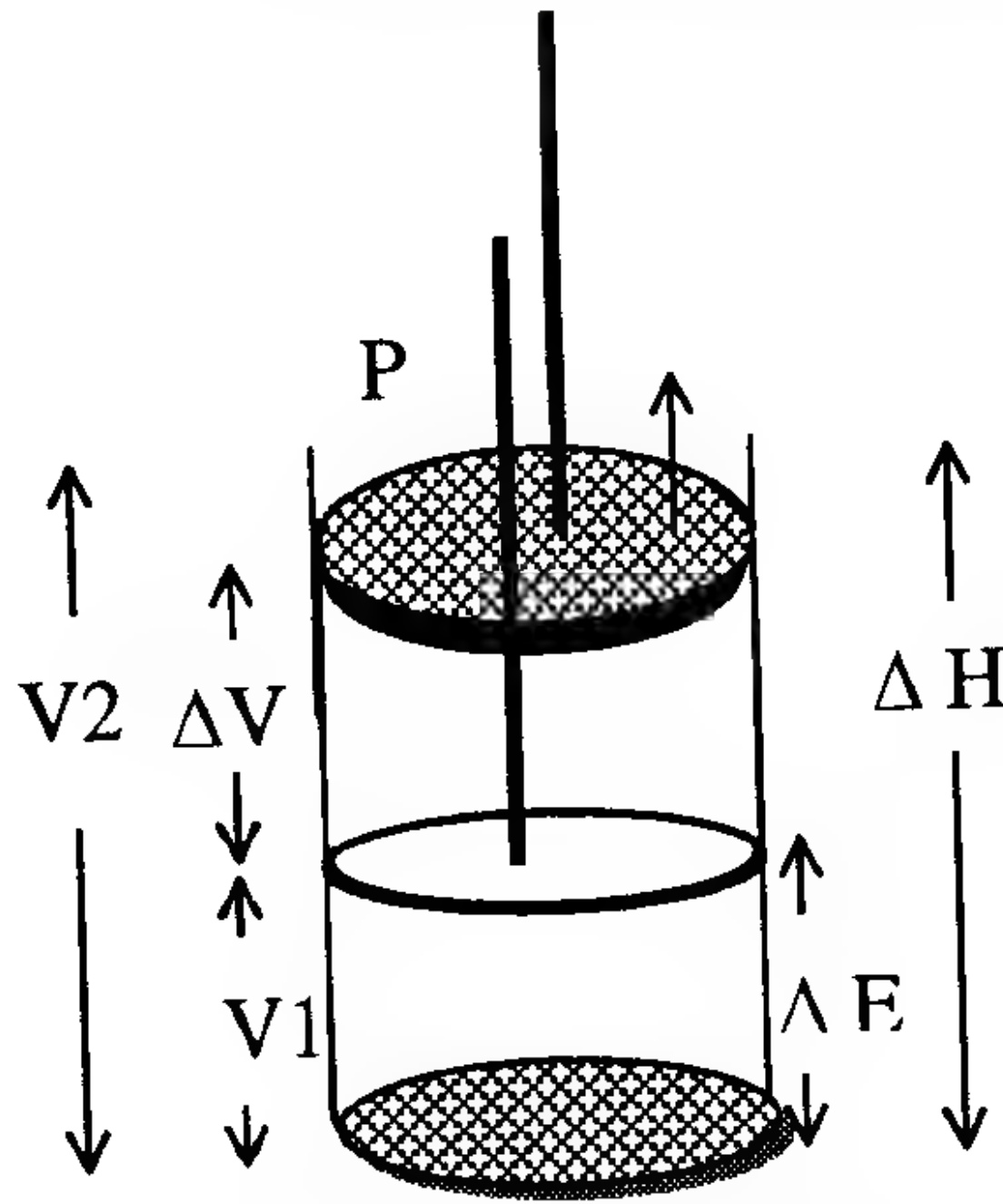
$$\Delta H = H_2 - H_1$$

وبالتعويض عن قيمة H من المعادلة (2) نجد أن

$$\begin{aligned} \Delta H &= (E_2 + PV_2) - (E_1 + PV_1) \\ &= (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1) \end{aligned}$$

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{..... (4)}$$

وتمثل ΔV التغير في حجم النظام أي تساوي الحجم النهائي (V_2) - الحجم الأصلي (V_1) ويمكن توضيح ذلك بالتفاعل الذي يجري في أسطوانة مزودة بمكبس سهل الانزلاق يتحرك لأعلى ولأسفل كما هو موضح بالشكل (3-10)



شكل رقم (3-10) العلاقة بين ΔH ، ΔE

فعندما يتمدد الغاز من الحجم الأصلي (V_1) إلى الحجم النهائي (V_2) تحت الضغط الجوي الثابت وبعمل النظام شغلاً ضد الضغط الجوي الخارجي قدره ($P\Delta V$) وعادة ما يكون قيمة PV في المعادلة (2) كمية صغيرة فمثلاً 1.0 مول من غاز عند 25°C وضغط قدره 100 KPa يكون حجمه 25 L وعليه يكون قيمة

$$PV = 100 \text{ KPa} \times 25 \text{ L} = 2.5 \times 10^3 \text{ KPa} \cdot \text{L}$$

$$PV = 2.5 \text{ KJ}$$

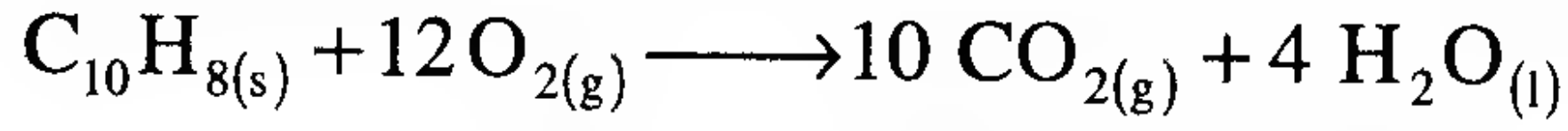
ومن ثم PV للسوائل والمواد الصلبة تكون أقل وهذا يعني أن انثالبيّة مادة تكون مساوية تقريباً (وليس بالضبط) لطاقتها الداخلية أو نستطيع القول بأن الفرق بين ΔH & ΔE لأي تفاعل كيميائي صغير. إي أنه إذا كان التفاعل يحوي مواد صلبة أو سائلة سيكون التغير في الحجم قليلاً جداً

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{.....(4) وفقاً للمعادلة}$$

$$\Delta H = \Delta E \quad \text{فإن} \quad P\Delta V = 0 \quad \text{وحيث أن}$$

ولكن التغير في الحجم سيكون كبيراً عندما يجرى التفاعل عند ضغط ثابت وليس في مسعر حراري حيث الحجم ثابت.

ففي معادلة احتراق النافثالين تحت ضغط ثابت بدلا من حجم ثابت



$$\Delta H = -5.15 \times 10^3 \text{ KJ/mole}$$

واضح من معادلة احتراق النافثالين أن التغير في الحجم ناتج من احلال 12

مولا من (O_2) محل 10 مولات من (CO_2)، وإذا عاملنا $\text{O}_{2(g)}$ & $\text{CO}_{2(g)}$ كغاز

مثالي فإننا نستطيع أن نقول إن $PV = nRT$

$$V_{\text{CO}_{2(g)}} = \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{P} \quad \& \quad V_{\text{O}_{2(g)}} = \frac{n_{\text{O}_2} RT}{P}$$

ويكون التغير في الحجم للتفاعل ΔV

$$\begin{aligned} \Delta V = V_{\text{CO}_2} - V_{\text{O}_2} &= \frac{n_{\text{CO}_2} RT}{P} - \frac{n_{\text{O}_2} RT}{P} \\ &= (n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2}) \frac{RT}{P} \end{aligned}$$

$$\Delta V = \Delta n_{(g)} \left(\frac{RT}{P} \right)$$

حيث $\Delta n_{(g)} = \text{عدد مولات النواتج الغازية} - \text{عدد مولات المواد المتفاعلة}$

الغازية وبالتعويض في المعادلة (4)

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta E + P \left(\frac{\Delta n RT}{P} \right) \\ &= \Delta E + \Delta n_{(g)} RT \end{aligned} \quad (5)$$

وهذه المعادلة تستخدم عند 25°C لقيم ΔH & ΔE بوحدة KJ/mole للتفاعلات

الكيميائية أو التغيرات الفيزيائية مثل تغيرات حالة المادة (حالات المادة هي الصلبة والسائلة والغازية) وبالتعويض فيها عند درجة حرارة الغرفة 25°C حيث

$$T = 298^\circ\text{K} \quad \Delta H \& \Delta E \text{ KJ/mole}$$

$$R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ/mole } ^\circ\text{K}$$

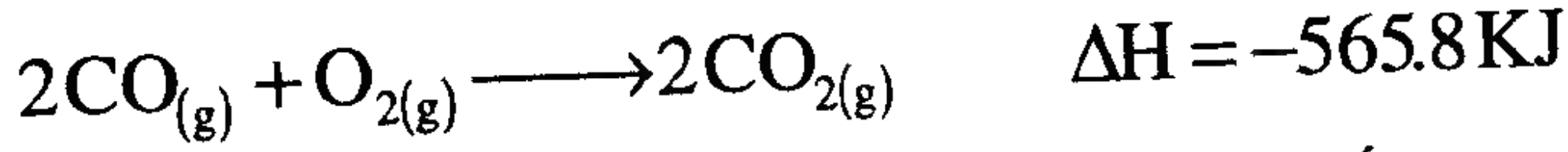
ويكون حاصل ضرب

$$RT = 8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ/mole } ^\circ\text{K} \times 298^\circ\text{K} = 2.48 \text{ KJ/mole}$$

وتكون المعادلة (5) في صورتها الأخيرة

$$\Delta H(\text{KJ/mole}) = \Delta E(\text{KJ/mole}) + 2.48 \Delta n_{(g)} \text{ KJ/mole} \quad (6)$$

مثال (6) للتفاعل الآتي



احسب ΔE علماً بأن القياس تم عند درجة حرارة 25°C

الحل

حيث إن ΔH لهذا التفاعل قيمتها سالبة فهو تفاعل طارد للحرارة

$$\Delta n_{(g)} = 2 - 3 = -1$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$-565.8 \text{ KJ} = \Delta E + (-1) \times 8.3 \times 10^{-3} \text{ KJ/mole}^\circ \text{K} \times 298^\circ \text{K}$$

$$-565.8 \text{ KJ} = \Delta E - 2.5 \text{ KJ}$$

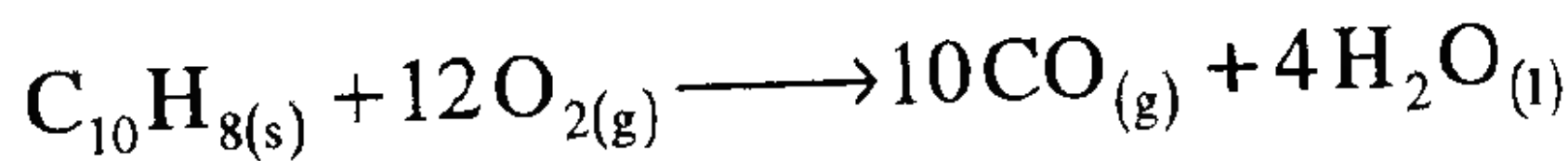
$$\Delta E = -563.3 \text{ KJ}$$

ويلاحظ أن النقص في طاقة التفاعل (ΔE) هو 563.3 KJ فقط بينما يكون النقص في انثالبية التفاعل (ΔH) هو 565.8 KJ ويرجع الفرق بين الكميتين إلى الشغل المبذول بواسطة الضغط الجوي على النظام نتيجة لنقص حجمه (3 حجوم متفاعلة، حجمين نواتج) وتتماشى هذه النتائج مع متطلبات قانون حفظ الطاقة (Law of Conservation of Energy) أو القانون الأول للترموديناميكا وفي الواقع تعتبر المعادلتان (4)، (5) هما التعبير الرياضي للقانون الأول للترموديناميكا وتعرف (ΔE) بأنها حرارة التفاعل حينما يجري تحت حجم ثابت أما (ΔH) بأنها حرارة التفاعل تحت ضغط ثابت (وهو عادة الضغط الجوي) والفرق بين هاتين الكميتين عادة كمية صغيرة إلا إذا كانت قيمة $\Delta n_{(g)}$ أو T كبيرة بدرجة ملحوظة.

مثال (7)

احسب ΔH لاحتراق 1.0 مول من النافثالين $\text{C}_{10}\text{H}_{8(s)}$ عند 25°C علماً بأن

$$\Delta E = -515 \times 10^3 \text{ KJ/mole} \text{ ومعادلة الاحتراق هي}$$



الحل

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT$$

$$\Delta n = 10 - 12 = -2 \text{ moles}$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= -5.15 \times 10^3 \text{ KJ} + 2.48 \times (-2) \text{ KJ} \\ &= -5.15 \times 10^3 \text{ KJ} - 4.96 \text{ KJ} \\ &= -5.145 \times 10^3 \text{ KJ}\end{aligned}$$

أي أن حرارة احتراق النافثالين عند ضغط ثابت $\Delta H = q_p$ أكثر قليلا بمقدار

$$\Delta E = q_v \text{ عنها عند حجم ثابت}$$

تعيين ΔH عمليا: **Experimental Determination of ΔH :**

تفاعلات الاحتراق تجري عادة تحت ضغط ثابت في مسعر حراري معطيه

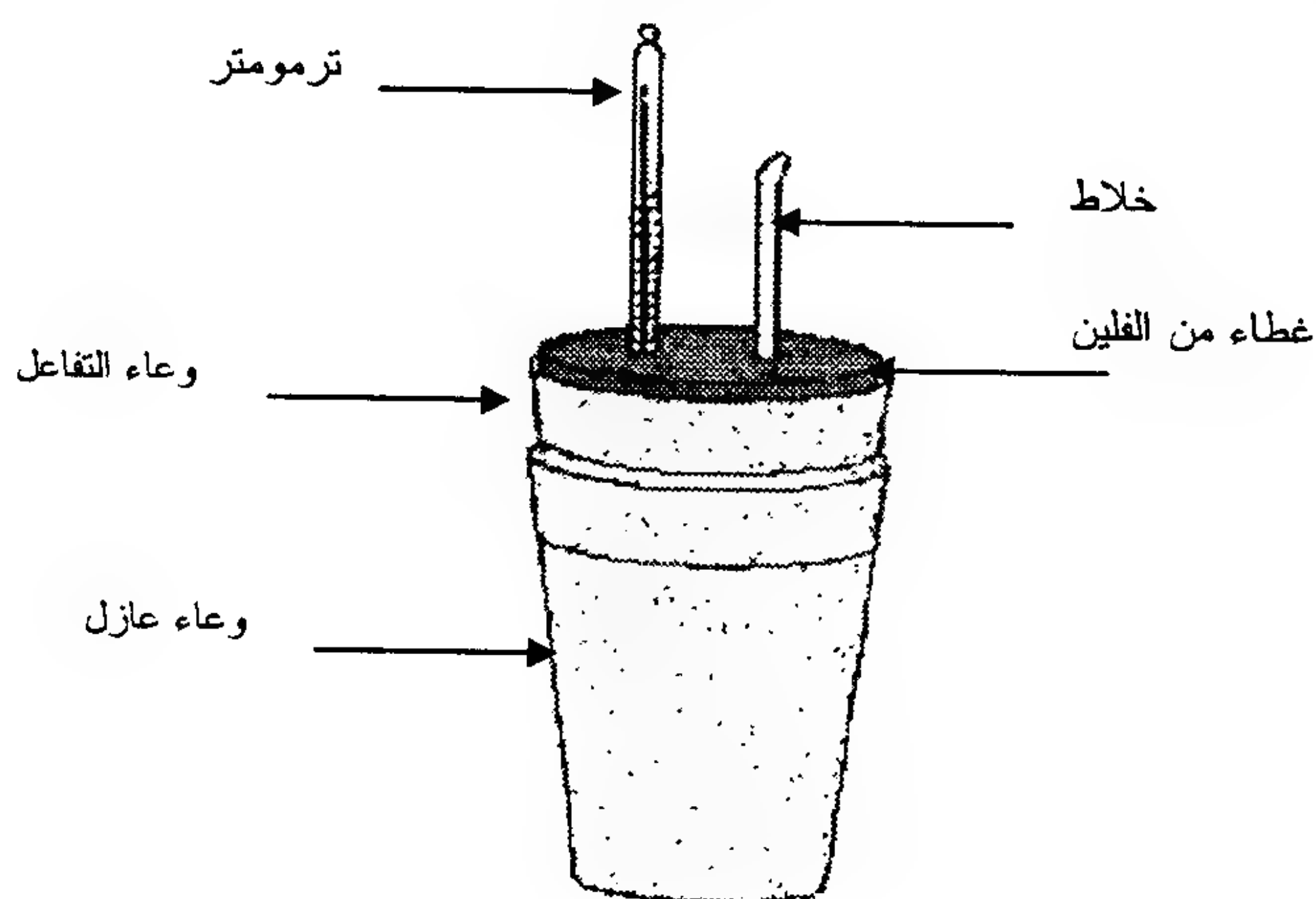
$$q_v = \Delta E \text{ ونستنتج } \Delta H \text{ من المعادلة}$$

$$\Delta H(\text{KJ / mole}) = \Delta E(\text{KJ / mole}) + 2.48 \Delta n_{(g)}$$

يجري تفاعل الاحتراق تحت ضغط ثابت عادة في كؤب خفاف الستايرين

مغطى من الفلين يسمى (Styro foam Cup) في محلول ويقاس التغير في درجة

الحرارة بواسطة ترمومتر كما هو مبين بالشكل (10-4) .



شكل (10-4) المسعر الحراري المصنوع من الستيروفوم

ومادة خفاف الستايرين عازل جيد للحرارة ومن ثم يكون النظام معزولاً (Adiabatic) وإذا كان التفاعل طارداً للحرارة فإن الطاقة المنطلقة ستبقى خلال المحلول وترفع درجة حرارة الترمومتر وإذا كان التفاعل ماصاً للحرارة فإن الحرارة ستمتص من المحلول وتتنخفض درجة حرارة الترمومتر وحيث إن التفاعل يجري تحت ضغط ثابت فإن $q_p = \Delta H$

مثال (8) أذيب 2 جم من نترات الأمونيوم (NH_4NO_3) في 20 جم من الماء في وعاء معزول من خفاف الستايرين فنتج عن ذلك انخفاض في درجة حرارة المحلول من 23°C إلى 19°C بين هل التفاعل طارد أم ماص للحرارة و احسب حرارة ذوبان نترات الأمونيوم ب KJ/mole

الحل

حيث إن درجة الحرارة نقصت من 23°C إلى 19°C معنى ذلك أن الماء فقد حرارة وهذه الحرارة امتصت بنترات الأمونيوم لذوبانها، فهذه العملية ماصة للحرارة (Endothermic)

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = -q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = -\left[20 \text{ gm H}_2\text{O} \times \frac{4.184 \text{ J}}{\text{gm}^\circ\text{C}} \times (23^\circ - 19^\circ)\text{C}\right]$$
$$= 334.72 \text{ Joule}$$

وهذه الكمية من الحرارة لكل 2 جم من نترات الأمونيوم

$$\Delta H \text{ for } \text{NH}_4\text{NO}_3 / \text{mole} = \frac{20 \text{ gm} \times 4.184 \text{ J} \times 4^\circ\text{C}}{2 \text{ gm}(g^\circ\text{C})} \times \frac{80 \text{ gm}}{\text{mole}} \times \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}}$$

$$= \frac{20 \times 4.184 \times 2 \times 80}{1000} = 13.39 \text{ KJ/mole}$$

مثال:

عينة من (NH_4NO_3) كتلتها 1.5 جم أضيفت إلى 35 جم من الماء في كأس من (الستيروفوم) (Styrofoam) وقلبت حتى الإذابة خفضت درجة الحرارة من 22.7°C إلى 19.4°C

(أ) هل هذه العملية ماصة أم طاردة للحرارة ؟

(ب) احسب حرارة ذوبان نترات الأمونيوم ب KJ / mole

الحل

(أ) حيث إن الحرارة هبطت من 22.7°C إلى 19.4°C فإن الماء قد فقد حرارة وهذه الحرارة امتصتها نترات الأمونيوم مما أدى إلى إذابتها والعملية هي ماصة للحرارة.

حيث إن العملية معزولة

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} (\text{المكتسبة}) = q_{\text{H}_2\text{O}} (\text{المفقودة})$$

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + q_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = -q_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 35 \text{ gm H}_2\text{O} \times \frac{4.181 \text{ J}}{\text{g } ^\circ\text{C}} \times (22.7 - 19.4)^\circ\text{C}$$

$$q_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 4.8 \times 10^2 \text{ J}$$

كمية الحرارة هذه الممتصة ب 1.5 جم من NH_4NO_3

$$\Delta H = \frac{4.8 \times 10^2 \text{ J}}{1.5 \text{ gm}} \times \frac{80 \text{ gm}}{\text{mole}} \times \frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}} = 25.6 \text{ KJ / mole NH}_4\text{NO}_3$$

مثال:

عينة كتلتها 0.505 جم من النفتالين أحرقت تماما مع زيادة من الأكسجين (O_2) في مسعر حراري فإذا كانت كتلة الماء في المسعر 1215 جم وارتفعت درجة حرارة الماء داخل المسعر من 25.62°C إلى 29.06°C احسب حرارة التفاعل Q_v (J/g)، (KJ / mole) إذا كانت السعة الحرارية للمسعر

$$826 \text{ J / } ^\circ\text{C}$$

$$Q_v = - \left(1215g \times \frac{4.184J}{g^{\circ}C} \times (29.06 - 25.62)^{\circ}C \right) + \frac{826J}{C^{\circ}} \times (29.06 - 25.62)C^{\circ}$$

$$= 17488.7 J + 2758.8 = 20247.5 J = 2.025 \times 10^4 \text{ Joule}$$

$$Q_v (J/g) = \frac{-2.025 \times 10^4 J}{0.505} = -4 \times 10^4 J/g \text{ نفتالين}$$

$$Q_v (KJ/mole) = \frac{-4 \times 10^4 J}{gm} \times \frac{128 gm}{mole} = -512 \times 10^4 KJ/mole \text{ نفتالين}$$

Bond Energies

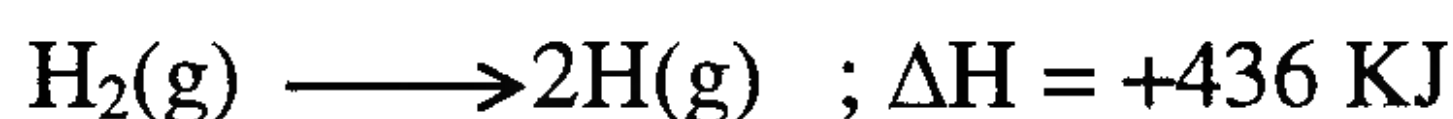
طاقة الروابط

Bond Dissociation Energies

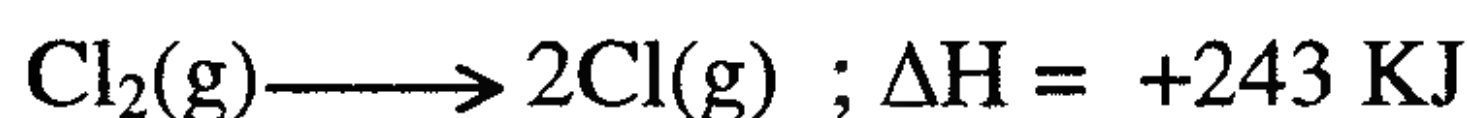
طاقة تفكك الروابط

تعرف طاقة الرابطة (B.E.) أو طاقة تفكك الرابطة بأنها كمية الطاقة اللازمة لتكسير 1.0 مول من الروابط في المول الواحد إلى ذرات أو شقات حرة (free Radicals) وبحيث تكون المواد الداخلة والناجمة من التفاعل غازات مثالية في حالاتها القياسية ودرجة حرارة 25°م . وبمعرفة هذه الكمية فإنه يمكن أيضاً حساب حرارة التفاعل (ΔH_r) والتنبؤ بقيمتها ستكون سالبة (تفاعل طارد للحرارة) أو موجبة (تفاعل ماص للحرارة) .

فمثلاً نجد أن طاقة الرابطة لتفكك جزئي الهيدروجين هي 436KJ/mol .



وطاقة الرابطة لتفكك جزئي الكلور تساوي 243 KJ/mol .



ويلاحظ أن الطاقة اللازمة لتكسير الرابطة التساهمية الموجودة في جزئي غاز الهيدروجين $\text{H} - \text{H}$ لإعطاء ذرتين غازيتين من ذرات الهيدروجين أكبر من الطاقة اللازم امتصاصها لتكسير الرابطة التساهمية الموجودة في جزئي الكلور الغازي $\text{Cl} - \text{Cl}$ لإنتاج ذرتين غازيتين من الكلور .

ومعني ذلك أن الرابطة التساهمية في جزئي للهيدروجين أقوى بكثير من الرابطة التساهمية في جزئي الكلور وإذن تعبر قيمة طاقة الرابطة عن مدى قوة تلك الرابطة بين الذرات في جزئي المركب ، فكلما زادت قيمة طاقة الرابطة كلما زادت قوتها .

ويفيدنا مبدأ طاقة الرابطة في التنبؤ عما إذا كانت التفاعلات ستكون طاردة أم ماصة للحرارة . فإذا كانت طاقة الروابط للمواد الناتجة أكبر من طاقة الروابط للمواد المتفاعلة فهذا يدل على أن المواد الناتجة تكون أكثر ثباتاً ومن ثم تكون طاقتها أقل وفي هذه الحالة تكون التفاعلات طاردة للحرارة .

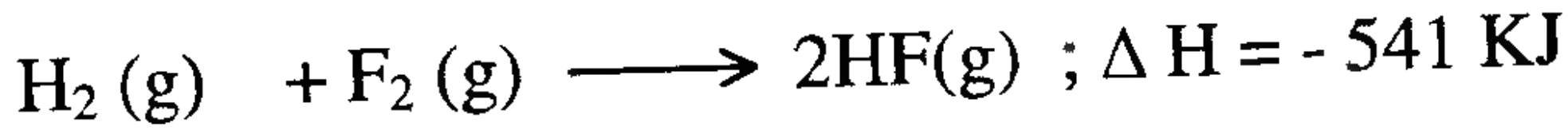
روابط ضعيفة (المواد المتفاعلة) \longrightarrow روابط قوية (المواد الناتجة) $\Delta H = -ve$

التفاعل Exothermic

روابط قوية (المواد المتفاعلة) \longrightarrow روابط ضعيفة (المواد الناتجة) $\Delta H = +ve$

التفاعل Endothermic

في تفاعل الهيدروجين مع الفلور مثلاً لتكوين غاز فلوريد الهيدروجين نجد أن



نجد أنه تفاعل طارد للحرارة ولا بد أن تكون قوة الرابطة في مركب فلوريد الهيدروجين أقوى بكثير مما هو موجود بين جزئيات الهيدروجين أو الفلور منفردة

جدول (2-10) قيم طاقة الرابطة في الجزئيات الثنائية

بوحدة KJ/mol عند 25°C .

الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ	الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ	الجزئي	طاقة الرابطة (B.E)KJ
H – H (g)	435	H – O (g)	464	H – S (g)	339
C – C (g)	347	H – F (g)	565	H – N (g)	389
Cl – Cl(g)	243	C = C(g)	607	C – Cl (g)	331
Br – Br(g)	194	C \equiv C (g)	828	C – Br (g)	276
I – I (g)	152	H– Cl (g)	431	C – I (g)	238
F – F (g)	157	H – Br (g)	364	O = O (g)	498
H – C (g)	416	H – I (g)	297	N \equiv N (g)	946

(من الجدول (2-10) (B.E.) = 157، 436، 565 كيلوجول لفلوريد الهيدروجين والهيدروجين والفلوريد على الترتيب)

ولأي تفاعل كيميائي يمكن تعيين ΔH_r له من قيم طاقة الرابطة وذلك بتطبيق القانون العام السابق أو قانون هس في الصورة الآتية :

$$\Delta H_r = \sum B.E_{\text{broken}} - \sum B.E_{\text{Formed}}$$

متكسر متكون

وفي حالة الجزيئات الثنائية التي تتكون من ذرتين مختلفتين مثل HCl(g) يستفاد من قيم حرارة تكوين الذرات لتعيين طاقة الرابطة بين ذرة الكلور والهيدروجين في الجزيء ويستخدم القانون العام لإيجاد حرارة التفاعل كما سبق أي أن :



$$\Delta H_r^\circ = \sum B.E_{(\text{HCl})g} = \sum \Delta H_f^\circ(\text{result}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{reat})$$

$$= (\Delta H_f^\circ(\text{H})g + \Delta H_f^\circ(\text{Cl})g) - \Delta H_f^\circ(\text{HCl})g$$

جدول (3-10) قيم حرارة تكوين الذرات الغازية

بوحدة KJ/mol عند 25°C .

الذرة	F	I	Br	Cl	H	O	S	N	B	C
حرارة التكوين ΔH_f°	78.5	107	112	121.5	218	249.2	277.4	472.6	571.1	716.7

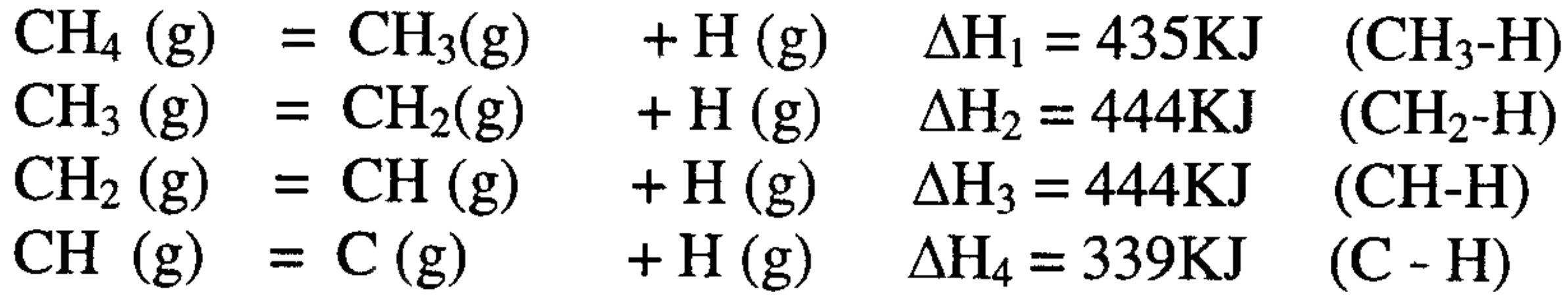
ويلاحظ في الخمسة عناصر المذكورة أولاً تكون حرارة تكوين الذرة $\frac{1}{2}$ طاقة الرابطة - أما في العناصر الخمسة الأخيرة فيدخل في الحساب طاقة التبخير وطاقة التسامي ... الخ .

القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة **Average Bond Energy (B.E avg)**

في مركب مثل الميثان $\text{CH}_4(\text{g})$ ، توجد 4 روابط تساهمية متشابهة بين ذرة الكربون الوسطى وذرات الهيدروجين - وبذا تكون طاقة الرابطة بين الكربون والهيدروجين (C-H bond) $= \frac{1}{4}$ قيمة الطاقة اللازمة لتفكك 1.0 مول من هذا الغاز إلى ذرات الهيدروجين والكربون الغازية ومن المحتمل جداً أن تكون كمية الطاقة اللازمة لتكسير كل من الروابط الهيدروجينية الأربعة على التوالي مختلفة

عن بعضها البعض ولهذا السبب فإننا حين نتكلم عن طاقة الرابطة بين الكربون والهيدروجين نعني بها القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة (B.E.average) . ويمكن تمثيل عملية تفكك روابط الكربون - الهيدروجين الأربعة في جزئي الميثان الغازي على الوجه التالي :

C-H bond energy



وبذا تكون القيمة المتوسطة لطاقة الرابطة

$$(\text{C-H}) = \frac{\Delta\text{H}_1 + \Delta\text{H}_2 + \Delta\text{H}_3 + \Delta\text{H}_4}{4} = \frac{1662}{4} = 416.\text{KJ}$$

مثال : احسب القيمة المتوسطة لطاقة رابطة الكربون - الهيدروجين في جزئي الميثان الغازي $(\text{CH}_4)\text{g}$.

الحل :

$$\begin{aligned} \text{CH}_4 (\text{g}) & \longrightarrow \text{C} (\text{g}) + 4\text{H}(\text{g}) \\ \text{B.E.}_{\text{Avg}} & = \frac{1}{4} \left[\Delta\text{H}_f^\circ (\text{C})_{(\text{g})} + 4 \times \Delta\text{H}_f^\circ (\text{H})_{(\text{g})} - \Delta\text{H}_f^\circ (\text{CH}_4)_{(\text{g})} \right] \\ & = \frac{1}{4} [716.7 + (4 \times 218) - (-74.8)] \\ & = 415.9\text{KJ/Mol} \quad \text{of} \quad \text{C-H} \quad \text{bond} \end{aligned}$$

Entropy

الانتروبي أو الانتروبيا

هي خاصية ثرموديناميكية تتعلق بدرجة الفوضى أو زيادة عدم الترتيب (disorder) وهي مقياس لعدم النظام أو البعثرة أو العشوائية لنظام معين، ويرمز لها بالرمز (S) والتغير في الانتروبي بالرمز (ΔS) ونقصد بدرجة الترتيب العالية ما أن جسيمات المادة مرتبة في أماكنها ومحصورة في حيز معين صغير فمثلا في مادة بلورية تكون جزيئات أو ذرات أو أيونات هذه المادة ثابتة في مواقعها في

شكل هندسي محدد وتكون الانتروبي في هذه الحالة منخفضة ولكن إذا أذيت هذه المادة في مذيب أو انصهرت إلى سائل فإن جزيئاتها في المحلول أو المصهور ستكون حرة التحرك وبذلك زادت العشوائية وزادت درجة عدم الترتيب فتكون الانتروبي عالية وفي الواقع فإن زيادة الانتروبي هو القوة الدافعة لهذا التحول، ولذلك عند ذوبان جسم صلب في مذيب أو انصهر الجسم الصلب إلى سائل أو تبخر السائل إلى غاز فإنها حالات تزداد فيها الانتروبي ويكون التغير في الانتروبي موجبا والعكس صحيح فإن الانتروبي المنخفضة ترتبط بزيادة درجة الترتيب وعليه فإنه عند درجة حرارة الصفر المطلق ($T = 0^\circ \text{K}$) فإن المادة النقية البلورية تكون في درجة عالية من الترتيب ولذلك نتيجة الانتروبي لها تساوي صفراً، والتغير في الانتروبي ΔS يكون موجبا عندما يكون هناك زيادة في الفوضى أو عدم الترتيب، فعندما يتمدد غاز من حجم V_1 إلى حجم أكبر V_2 فإن $\Delta S > 0$ أي أن هناك زيادة في الانتروبي أو زيادة في الفوضى وعدم الترتيب حيث إن جزيئات الغاز أصبحت حرة الحركة بدرجة أكبر في الحجم الأكبر (V_2) عنه عندما كانت في الحجم الأقل (V_1) وبالنسبة للمواد الصلبة فإن جزيئات هذه المادة أو أيوناتها مرصوصة بنظام معين ونستطيع أن نتوقع أن تكون الانتروبي صغيرة أو صفراً للمواد البلورية النقية وبالنسبة للسوائل فإن جزيئات السائل مرصوصة أو مرتبة بنظام أقل مما هو عليه الحال في المادة الصلبة وعليه فهي حرة الحركة في السائل منها في الحالة الصلبة لذلك فإن انتروبي السائل أكبر من إنتروبي المادة الصلبة، ويمكن ملاحظة الفرق بين إنتروبي المادة الصلبة والسائلة في المثال الآتي:

عندما تذوب قطعة من الثلج عند 10°C فإن ($\Delta S = +5.27 \text{ cal/}^\circ \text{Cmole.}$) أي أكبر من الصفر أي أن هناك زيادة في الإنتروبي عند انصهار أو ذوبان الثلج والعكس صحيح، تجمد الماء يتبعه نقص في الإنتروبي نجد أن ($\Delta S = -5.27 \text{ cal/}^\circ \text{Cmole.}$) عند 0°C ممثلاً لوضع أكثر نظاماً أو أقل فوضى وعشوائية أو أكثر ترتيباً في الحالة الصلبة وهي حالة تجمد الماء إلى الثلج.

وعموماً انصهار مادة صلبة أو ذوبانها في سائل أو تبخر سائل أو تمدد غاز أو تحلل مادة إلى مركبات أبسط كل هذه التحولات لا بد وأن يصحبها زيادة في الفوضى.

عامل آخر يُسهم في الفوضى أو عدم ترتيب مركب ما هي مركز الذرات داخل حبيبات المركب، فحتى في الحالة الصلبة تختلف الفوضى أو العشوائية باختلاف درجة الحرارة، حيث إن ذرات الجزيئات تقوم بحركة دورية حول مواقع متوسطة في الحالة الصلبة فعندما تنخفض درجة الحرارة تنقص حركة هذه الذرات ويعتقد أنها تكون عند درجة الصفر المطلق في أقل مستوى لها إي (Minimum) حيث إن الحركة لا تنعدم تماماً حتى عند درجة الصفر المطلق ولذلك فهي عند أدنى مستوى لها عند الصفر المطلق، و عليه تكون حركة الذرات في بلورات المادة الصلبة عند حالة من الحد الأدنى للفوضى أو عدم الترتيب إي أقل مستوى ممكن من الإنتروبي.

يمكن أن نحدد ثلاث عمليات يحدث فيها زيادة في الإنتروبي أو زيادة في عدم الترتيب (disorder)

1 (انصهار جسم صلب إلى سائل (مصهور) $S_{\text{liquid}} > S_{\text{solid}}$

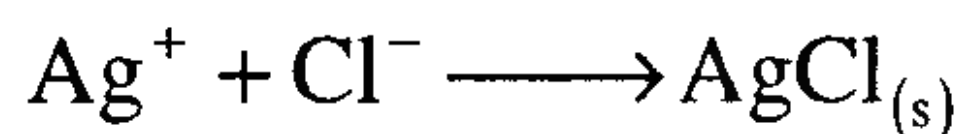
2 (تبخر سائل إلى غاز $S_{\text{vapor}} > S_{\text{liquid}}$

3 (ذوبان مادة في مذيب لتكوين محلول $S_{\text{solution}} > S_{\text{solvent}} + S_{\text{solut}}$

القانون الثاني للترموديناميكا

من خلال الأمثلة السابقة لا نستطيع الجزم بحدوث زيادة أو نقص في الإنتروبي ولكن يمكن أن نتوقع ذلك بناء على الآتي

تفاعل يحدث فيه زيادة كبيرة أو ينتج كمية كبيرة من الغازات يزداد فيه الإنتروبي والعكس صحيح تحول أيونات إلى جسم صلب ينقص فيه الإنتروبي



وعليه فإن كل العمليات التلقائية يصحبها زيادة في الانتروبي وهذا أهم منطق للقانون الثاني في الترموديناميكا " أنتروبية الكون $\Delta S_{unir} \geq 0$ أي أنه عند حدوث تحول تلقائي في نظام ما فإن أنتروبية الكون تزداد "

فتجمد الماء يصحبه نقص في الانتروبي (زيادة في درجة الترتيب)، ولكن طالما بقيت درجة الحرارة تحت الصفر فإن الانتروبي للمحيط تزداد إلى درجة كبيرة وعليه يكون التغير الكلي في الانتروبي (ΔS) موجباً. إذن فالعملية تلقائية ومن هذا المثال نرى ان التغير الكلي في الانتروبي هو شرط التلقائية ولكن ليس عملياً حيث تقدير تغير الانتروبي للمحيط ليست سهلة.

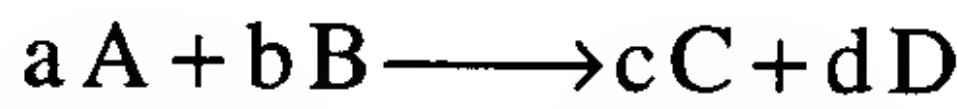
القانون الثالث للترموديناميكا

"انتروبية (Entropy) مادة مثالية التبهر تساوي صفراً أو انتروبية الكون ($\Delta S \geq 0$) " ويعني ذلك أن انتروبية إي مادة بعيداً عن درجة الصفر المطلق سيكون لها قيمة وذلك بسبب التهيج الحراري الذي يسبب بعض الفوضى . حالات الانتروبي للماء في الحالة السائلة أكبر منه في الحالة الصلبة وأنتروبية الماء في الحالة الغازية أكبر منه للحالة السائلة أو الصلبة وذلك بسبب عدم انتظام جزيئات الماء في الحالة الغازية أي بسبب اتخاذ الجزيئية الواحدة مواقع مختلفة بالنسبة للجزيئات الأخرى . أذن التفاعلات الكيميائية تميل دائماً إلى الوصول إلى الحد الأدنى من الطاقة وأيضاً أقصى حالات عدم الانتظام أو التبعثر وينطبق هذا أيضاً على جميع التحولات الطبيعية. وعليه فوفقاً للقانون الثالث للترموديناميكا فإنه يمكن حساب القيم المطلقة للإنتروبي (Absolute values of entropy) للعناصر والمركبات وتوجد بها جداول لقيمتها عند 25°C جدول (4-10).

التغير في الانتروبي لتفاعل كيميائي

Entropy change for a chemical reaction

الانتروبي هي دالة حالة أي قيمتها تعتمد على وضعها النهائي وليس على الطريق الذي سلكته للوصول إلى هذا الوضع . ولقياس درجة الفوضى أو العشوائية لنظام ما أدخلنا دالة الانتروبي (ΔS) ونستطيع حساب قيمة ΔS لتفاعل ما بطريقة مماثلة لحسابنا ΔH لهذا التفاعل . فكما استطعنا قياس ΔH أو Q لتفاعل عند ضغط ثابت من الفروق في الانثالبية للنواتج والمواد المتفاعلة كما في المثال الآتي



$$Q_P = \Delta H = (c H_C + d H_D) - (a H_A + b H_B) \quad \text{فإن}$$

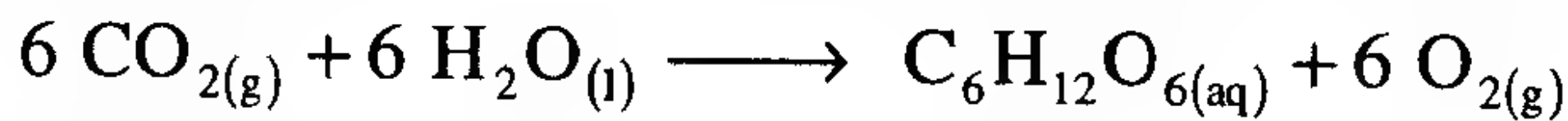
حيث H_D, H_C, H_B, H_A هي انثالبية المواد D, C, B, A & d, c, b, a تمثل عدد المولات لكل مادة في التفاعل

وبنفس الطريقة يمكن حساب التغير في الانتروبي القياسية لنفس التفاعل السابق

$$\Delta S^\circ = (c S_C^\circ + d S_D^\circ) - (a S_A^\circ + b S_B^\circ)$$

مثال:

باستخدام جداول قيم الانتروبي (S°) عند $25^\circ C$ احسب ΔS° للتفاعل الآتي



$$\Delta S^\circ = (6 S_{O_{2(g)}}^\circ + S_{C_6H_{12}O_{6(s)}}^\circ) - (6 S_{H_2O_{(l)}}^\circ + 6 S_{CO_{2(l)}}^\circ)$$

ومن الجداول نجد ان

$$\Delta S^\circ = (6 \times 205 + 289.11) - (6 \times 188.7 + 6 \times 213.6)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ &= (1230 + 289.11) - (1132.2 + 1281.6) \\ &= (1519.11) - (2413.8) \\ &= -894.69 J / C^\circ \text{mole} \end{aligned}$$

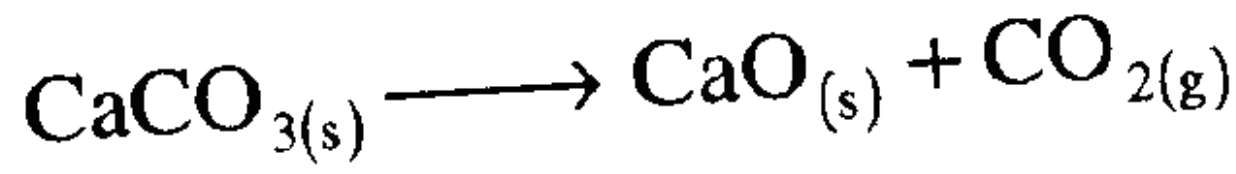
الانتروبي المولية القياسية للعناصر و المركبات

تم تعيين القيمة المطلقة المولية للانتروبي للمواد النقية وهذه القيم مهمة لعدة أغراض منها حساب التغير في الانتروبي لبعض التفاعلات والجدول الآتي يبين قيم الانتروبي للعناصر والمركبات لكل مول عند 1 ضغط جوي ووحدتها هي $(\text{Joule} / \text{K}^\circ)$ أي جول لكل كلفن

وأيضاً جدول الانتروبي للأيونات والكاتيونات المائية ونلاحظ من الجدول أن المواد الصلبة لها قيمة انتروبي أقل من السوائل والسوائل من ثم لها قيمة انتروبي أقل من الغازات فمثلاً

	$S^\circ (\text{J} / \text{K}^\circ)$
$\text{SO}_{2(g)}$	18.8
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	69.9
$\text{Si}_{(s)}$	248.1

مثال: احسب التغير في الانتروبي للتفاعل الآتي



$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= (S^\circ_{\text{CaO}_{(s)}} + S^\circ_{\text{CO}_{2(g)}}) - S^\circ_{\text{CaCO}_{3(s)}} \\ &= 39.7 \text{ J} / \text{K}^\circ + 213.6 \text{ J} / \text{K}^\circ - 92.9 \text{ J} / \text{K}^\circ \\ &= +160.4 \text{ J} / \text{K}^\circ\end{aligned}$$

ونرى هنا أن تحلل كربونات الكالسيوم ΔS° لها كمية موجبة أي زيادة في الانتروبي ونلاحظ أيضاً أن غاز CO_2 الناتج له كمية انتروبي عالية مقارنة بالمادتين الصلبتين CaCO_3 & CaO ونلاحظ أيضاً الحقيقة الآتية

أن التفاعل الذي يصحبه زيادة في عدد مولات الغاز يصحبه زيادة في الانتروبي $(\Delta S + ve)$ والعكس صحيح إذا كان نقصت مولات الغاز الناتجة نتوقع نقص في الانتروبي $(\Delta S - ve)$

مثال: احسب ΔS° للتفاعل

$$\begin{aligned}\text{HCl}_{(g)} &\longrightarrow \text{H}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^- \\ \Delta S^\circ &= (S_{\text{H}_{(aq)}^+}^\circ + S_{\text{Cl}_{(aq)}^-}^\circ) - S_{\text{HCl}_{(g)}}^\circ \\ &= 0 - 55.1 \text{ J/K}^\circ - 186.7 \text{ J/K}^\circ \\ &= -131.6 \text{ J/K}^\circ\end{aligned}$$

أي العملية يصحبها نقص الانتروبي

مثال: احسب ΔS° للتفاعل

$$\begin{aligned}2 \text{H}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} &\longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \\ \Delta S^\circ &= 2 S_{\text{H}_2\text{O}_{(l)}}^\circ - (2 S_{\text{H}_{2(g)}}^\circ + S_{\text{O}_{2(g)}}^\circ) \\ &= 2 (69.9) - (2 (130.6) + 205.0) \\ &= 139.8 \text{ J/K}^\circ - (261.2 \text{ J/K}^\circ + 205.0 \text{ J/K}^\circ) \\ &= -326.4 \text{ J/K}^\circ\end{aligned}$$

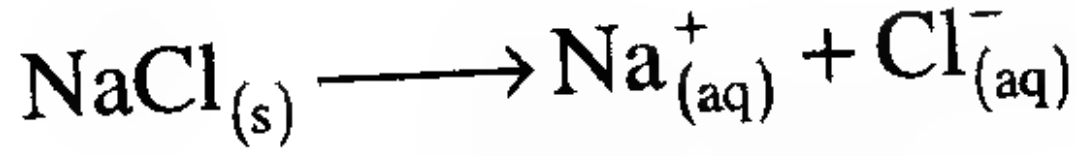
حصل نقص في عدد مولات الغاز وتحولت الغازات (أعلى انتروبي) إلى سائل (أقل انتروبي) ولذلك نجد أن ΔS سالبة

مثال: احسب ΔS° للعملية

$$\begin{aligned}\text{NaCl}_{(s)} &\longrightarrow \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^- \\ \Delta S^\circ &= S_{\text{Cl}_{(aq)}^-}^\circ + S_{\text{Na}_{(aq)}^+}^\circ - S_{\text{NaCl}_{(s)}}^\circ \\ &= 55.10 + 60.20 - 72.40 \\ &= 115.30 - 72.40 = +42.90\end{aligned}$$

ΔS° موجبة أي زيادة في الانتروبي وهذا واضح من تحول $\text{NaCl}_{(s)}$ المرتبة فيه أيونات $\text{Na}_{(s)}^+$ ، $\text{Cl}_{(s)}^-$ في الشبكة البلورية لكلوريد الصوديوم أي

والعكس صحيح



$$\Delta H = +3.9 \text{ J/K}^{\circ} \quad \& \quad \Delta S^{\circ} = +42.9 \text{ J/K}^{\circ}$$

لحساب ΔG° عند 25°C نجد أن

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +3.9 \text{ KJ} - (298 \times (+0.0429) \text{ KJ/K}^{\circ})$$

$$\Delta G^{\circ} = +3.9 \text{ KJ} - 12.784 = -8.8 \text{ KJ}$$

إذن ذوبان كلوريد الصوديوم عملية تلقائية عند 25°C ليعطي محلولاً $\text{NaCl}_{(solution)}$

طاقة جيبس الحرة ΔG

Gibbs free energy

وهي تمثل الشغل المفيد الذي يقدمه النظام عند ضغط ثابتا ودرجة حرارة ثابتة من أجل تحول (فيزيائي أو كيميائي) تحقق العلاقة التالية

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

حيث : ΔG طاقة جيبس

ΔH التغير في الأنثاليبي

ΔS التغير في الأنثروبي

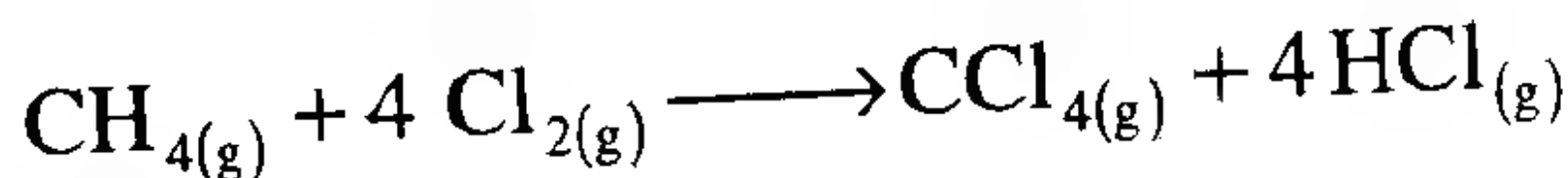
T درجة الحرارة المطلقة

طاقة جيبس الحرة القياسية للتكوين (ΔG_f°)

هي التغير في طاقة جيبس الحرة المرافقة لتكوين 1.0 مول من المركب مبتدأ من عناصره الأولية

$$\Delta G_f^{\circ} = \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{prod}) - \sum \Delta G_f^{\circ}(\text{react})$$

مثال: للتفاعل الآتي



مثال: للتفاعل الآتي



(i) احسب ΔG_r° ، ΔH_r° للتفاعل مستفيدا من المعلومات التالية

المركب	ΔH_f° (KJ / mole)	ΔG_f° (KJ / mole)
$\text{CH}_{4(g)}$	-74.81	-50.84
$\text{CCl}_{4(g)}$	-106.69	-64.22
$\text{HCl}_{(g)}$	-92.31	-95.30

(ii) احسب التغير في انتروبية التفاعل ΔS_r°

الحل :

$$\begin{aligned} \text{(i)} \quad \Delta H_r^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{prod})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{react})}^\circ \\ &= -106.69 + 4(-92.31) - (-74.81) + 4(0) \\ &= -106.69 - 369.24 - (-74.81) \\ &= -475.93 + 74.81 = -401.12 \text{ KJ / mole} \\ \Delta G_r^\circ &= \sum \Delta G_{f(\text{prod})}^\circ - \sum \Delta G_{f(\text{react})}^\circ \\ &= \sum -64.22 + 4(-95.30) - \sum -50.84 + 4(0) \\ &= -64.22 - 381.20 + 50.84 = -445.42 + 50.84 \\ &= -394.58 \text{ KJ / mole} \end{aligned}$$

$$\text{(ii)} \quad \Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= \frac{-401.12 \text{ KJ} - (-394.58) \text{ KJ}}{298} \\ &= -21.95 \text{ J / mole } K^\circ \end{aligned}$$

جدول (10-4) يوضح قيم التغير في الأنثروبي القياسية عند درجة حرارة 25°C

بوحدة J/K

Substance	Entropy (S°)	Substance	Entropy(S°)
Al (s)	28.3	HCl(g)	186.80
Al ₂ O ₃ (s)	50.92	HBr(g)	198.59
Br ₂ (l)	152.23	HI(g)	206.48
Br ₂ (g)	245.35	I ₂ (s)	116.14
C (graphite)	5.740	K(s)	63.6
C(diamond)	2.38	KCl(s)	82.68
CO(g)	197.56	Mg(s)	32.5
CO ₂ (g)	213.6	MgCl ₂ (s)	89.5
CH ₄ (g)	186.15	MgO(s)	27.0
C ₂ H ₆ (g)	229.5	Mg(OH) ₂ (s)	63.14
C ₂ H ₄ (g)	219.5	N ₂ (g)	191.5
C ₂ H ₂ (g)	200.8	NH ₃ (g)	192.3
C ₃ H ₈ (g)	269.9	N ₂ O(g)	219.7
C ₆ H ₆ (l)	172.8	NO(g)	210.65
C ₆ H ₆ (g)	269.2	NO ₂ (g)	239.9
CH ₃ OH(l)	126.8	Na(s)	51.0
CH ₃ OH(g)	239.7	NaF(s)	59.6
CS ₂ (l)	151.3	NaCl(s)	72.38
CS ₂ (g)	237.7	NaBr(s)	83.7
CCl ₄ (l)	216.4	NaI(s)	91.2
CCl ₄ (g)	309.7	Na ₂ O ₂ (s)	95.0
C ₂ H ₅ OH(l)	160.7	NaOH(s)	64.0
C ₂ H ₅ OH(g)	282.6	O ₂ (g)	205.03
CH ₃ COOH(l)	159.8	Pb(s)	64.81
CH ₃ COOH(g)	282.4	PbO ₂ (s)	68.7
Ca(s)	41.6	PbSO ₄ (s)	147.0
CaO(s)	39.7	S(s)	31.8
CaCO ₃	92.9	SO ₂ (g)	248.1
Ca(OH) ₂ (s)	76.1	SO ₃ (g)	256.6
CaSO ₄ (s)	106.7	H ₂ S(g)	205.7
Cl ₂ (g)	222.96	H ₂ SO ₄ (l)	156.90
Cu(s)	33.15	Si(s)	18.8
CuO(s)	42.63	SiO ₂ (s)	41.84
F ₂ (g)	202.7	SiH ₄ (g)	204.5
Fe(s)	27.3	SiF ₄ (g)	282.4
Fe ₂ O ₃ (s)	87.40	SiCl ₄ (l)	239.7
H ₂ (g)	130.57	SiCl ₄ (g)	330.6
H ₂ O(l)	69.91	Zn(s)	41.6
H ₂ O(g)	188.71	ZnO(s)	43.64
H ₂ O ₂ (l)	109.6	ZnSO ₄ (s)	120.0
HF(g)	173.67		

جدول (5-10) يوضح مقدار التغير في الطاقة الحرة القياسية للتكوين عند درجة حرارة 25 C

بوحدة KJ/mole

Substance	ΔG°_f	Substance	ΔG°_f
Al (s)	0.0	HCl(g)	-95.3
Al ₂ O ₃ (s)	-1582.0	HBr(g)	-53.43
Br ₂ (l)	0.0	HI(g)	1.7
Br ₂ (g)	3.142	I ₂ (s)	0.0
C (graphite)	0.0	K(s)	0.0
C(diamond)	2.900	KCl(s)	-408.32
CO(g)	-137.15	Mg(s)	0.0
CO ₂ (g)	-394.36	MgCl ₂ (s)	-592.33
CH ₄ (g)	-50.84	MgO(s)	-569.57
C ₂ H ₆ (g)	-32.9	Mg(OH) ₂ (s)	-833.75
C ₂ H ₄ (g)	68.12	N ₂ (g)	0.0
C ₂ H ₂ (g)	209.2	NH ₃ (g)	-16.5
C ₃ H ₈ (g)	-23.49	N ₂ O(g)	104.2
C ₆ H ₆ (l)	124.50	NO(g)	86.57
C ₆ H ₆ (g)	129.66	NO ₂ (g)	51.30
CH ₃ OH(l)	-166.4	Na(s)	0.0
CH ₃ OH(g)	-162.0	NaF(s)	-541.0
CS ₂ (l)	65.27	NaCl(s)	-384.03
CS ₂ (g)	67.15	NaBr(s)	-347.0
CCl ₄ (l)	-65.27	NaI(s)	-282.0
CCl ₄ (g)	-60.63	Na ₂ O ₂ (s)	-451.0
C ₂ H ₅ OH(l)	-174.9	NaOH(s)	-381.0
C ₂ H ₅ OH(g)	-168.6	O ₂ (g)	0.0
CH ₃ COOH(l)	-390.0	Pb(s)	0.0
CH ₃ COOH(g)	-374.0	PbO ₂ (s)	-217.4
Ca(s)	0.0	PbSO ₄ (s)	-811.2
CaO(s)	-604.2	S(s)	0.0
Ca(OH) ₂ (s)	-896.76	SO ₂ (g)	-300.19
CaSO ₄ (s)	-1320.3	SO ₃ (g)	-371.1
Cl ₂ (g)	0.0	H ₂ S(g)	-33.6
Cu(s)	0.0	H ₂ SO ₄ (l)	-690.101
CuO(s)	-130.0	Si(s)	0.0
F ₂ (g)	0.0	SiO ₂ (s)	-856.67
Fe(s)	0.0	SiH ₄ (g)	56.9
Fe ₂ O ₃ (s)	-742.2	SiF ₄ (g)	-1572.7
H ₂ (g)	0.0	SiCl ₄ (l)	-619.90
H ₂ O(l)	-237.18	SiCl ₄ (g)	617.01
H ₂ O(g)	-228.59	Zn(s)	0.0
H ₂ O ₂ (l)	-120.4	ZnO(s)	-318.3
HF(g)	-273.0	ZnSO ₄ (s)	-874.5

الطاقة الحرة والتغير التلقائي Free energy and spontaneous change

لعملية أو تغير يحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين في نظام مغلق فإن التغير التلقائي يكون مصحوباً بنقص في الطاقة الحرة أي $\Delta G < 0$ أي ΔG تكون إشارتها سالبة وبكلمات أن القوة الدافعة للتفاعل (ΔG) تعتمد على كميتين الأولى وهي المسؤولة عن تكسير أو تكوين الروابط والثانية حاصل ضرب ($T\Delta S$) التغير في العشوائية $\Delta S \times$ درجة الحرارة المطلقة T (نلاحظ ΔG تعتمد على درجة الحرارة ولو أن ΔS & ΔH لا تعتمد ويكون الجزء من المعادلة ($T\Delta S$) له وحدة Joule (جول) أو KJ مثل وحدة ΔH ويسمى هذا الجزء (Organizational energy) للنظام وبذلك تكون وحدة الانتروبي هي (J/K°) .

∴ تلقائية التفاعل الكيميائي هي العملية التي تحدث في نظام ترك لنفسه ولا يعني ذلك سرعة حدوثها لأن العملية التلقائية يمكن أن تحدث ببطء مثل صدأ الحديد حيث أن وصلنا الآن إلى شرط التلقائية (criterion of spontaneity)، أن يكون ΔG سالبة أي ($\Delta G < 0$)، فهناك 4 حالات لقيم ΔG موجبة أو سالبة معتمداً على إشارة ΔS & ΔH

الحالة	ΔH	ΔS	ΔG	النتيجة	مثال
(1)	-	-	-	تلقائية عند درجة الحرارة المنخفضة لا تلقائية عند درجة الحرارة المرتفعة	$H_2O_{(l)} \longrightarrow H_2O_{(s)}$
(2)	+	+	-	تلقائية عند درجة الحرارة المرتفعة لا تلقائية عند درجة الحرارة المنخفضة	$2NH_3 \longrightarrow N_{2(g)} + 3H_{2(g)}$
(3)	-	+	-	تلقائية عند كل درجات الحرارة	$N_2O_{(g)} \longrightarrow 2N_{(g)} + \frac{1}{2}O_2$
(4)	+	-	+	لا تلقائية عند كل درجات الحرارة	$3O_{2(g)} \longrightarrow 2O_{3(g)}$

ف عند درجة الحرارة المنخفضة تكون ΔH هي العامل الرئيسي في تحديد إشارة ΔG
و عند درجة الحرارة المرتفعة تكون ΔS هي العامل الرئيسي في تحديد إشارة ΔG
شرط التلقائية تم استنتاجه من إشارة ΔG في الحالات الأربع السابقة بتطبيق
المعادلة $(\Delta G = \Delta H - T\Delta S)$

Free energy change (ΔG)

التغير في الطاقة

لتحديد إذا كان التفاعل تلقائيا أم لا استطاع Gibbs تقديم أو إدخال كمية أو دالة
جديدة في الترموديناميكا تسمى طاقة جيبس الحرة (G) والطاقة الحرة لمادة مثل
الانتالبي والانتروبي هي إحدى خصائص المادة والتغير في الطاقة الحرة لتفاعل
مثله مثل الانتالبي والانتروبي هو الفرق بين الطاقة الحرة للنواتج والمواد المتفاعلة
أي أن

$$\Delta G = G_{\text{prod}} - G_{\text{react}}$$

وتمكن جيبس أن يبين أن إشارة ΔG يمكن استخدامها لتحديد تلقائية التفاعل
وفقاً للقواعد التالية :

- (1) إذا كانت قيمة ΔG سالبة كان التفاعل تلقائيا
- (2) إذا كانت قيمة ΔG موجبة كان التفاعل غير تلقائي وبدلاً من ذلك يكون
التفاعل العكسي تلقائي
- (3) وإذا كان قيمة $\Delta G = 0$ كان التفاعل في حالة اتزان (equilibrium) أي
ليست هناك قابلية لحدوث التفاعل في كلا الاتجاهين . أي أنه يمكن أن تعتبر
قيمة ΔG كمقياس للقوة الدافعة للتفاعل وعليه يكون اتجاه التفاعلات الكيميائية عند
ضغط وحرارة ثابتين في الجهة التي تقل فيها الطاقة الحرة للنظام. فإذا كانت نواتج
التفاعل لها طاقة حرة أقل من المواد المتفاعلة أي $(G_{\text{prod}} - G_{\text{react}})$ كانت ΔG
سالبة فإن التفاعل يحدث في الاتجاه الأمامي (تلقائياً) وإذا كان العكس هو الواقع
 ΔG موجبة فإن التفاعل العكسي هو التلقائي وإذا كانت قيمة $\Delta G = 0$ فإنه ليس
هناك قوة دافعة لكي يسير التفاعل في كلا الاتجاهين

مثال:

إذا خلط غازين $A_{(g)}$ & $B_{(g)}$ مكونا خليط من $A_{(g)} + B_{(g)}$

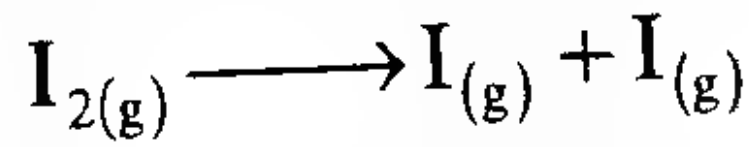


$$\Delta S = S_f - S_i = S_{\text{mixture}} - (S_{A_{(g)}} + S_{B_{(g)}})$$
$$\Delta S > 0$$

تزداد الانتروبي بخلط الغازين حيث إن درجة عدم الترتيب تزداد

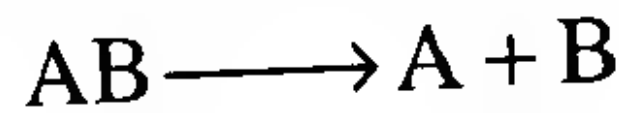
مثال:

في التفاعل تحلل (dissolution) لمركب $AB_{(g)} \longrightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$



مثل

هل هذا التحلل يصحبه أو يفضل أن يحدث (forced) في درجة حرارة عالية أو منخفضة وهل هو تلقائي نقول التفاعل ينتج نتيجة لتكسير رباط بين المركب



وتكسير الرباط دائما يحتاج لطاقة $\therefore \Delta H > 0$ (أو موجبة) ولأن 2.0 مول نتجنا من 1.0 مول إذن هناك زيادة في الفوضى أو عدم الترتيب إذن $\Delta S > 0$ (موجبة) أو تزداد

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

من العلاقة

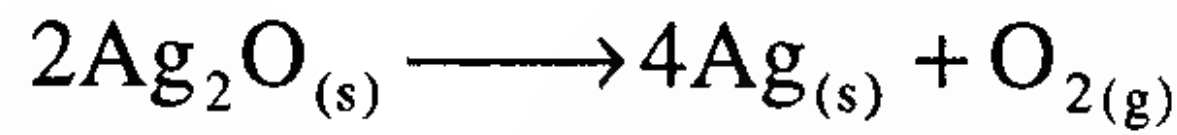
نرى أنه كلما ارتفعت درجة الحرارة يكون الجزء $T\Delta S$ سالبا وعندها يكون $\Delta G < 0$ (أي سالبة)

إذن هذا التفاعل يفضل أن يحدث عند درجة حرارة عالية وحيث إن $\Delta G < 0$ إذن فالتفاعل تلقائي لأنه لعملية تحدث عند درجة حرارة وضغط ثابتين في نظام مغلق فإن التغير التلقائي يكون مصحوبا بنقص في الطاقة الحرة أي $\Delta G < 0$

مثال:

حرارة التكوين القياسية المولية لأكسيد الفضة عند 298°K تساوي -30.59 KJ/mole والطاقة الحرة القياسية المولية لتحطم أكسيد الفضة عند نفس الدرجة 298°K تساوي $+22.43 \text{ KJ/mole}$. احسب التغير في الانتروبي ΔS° لهذا التغير

الحل:



$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T}$$

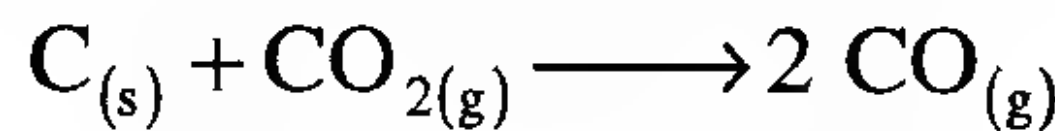
نحسب أولاً ΔH°

$$\Delta H^\circ = [4 \Delta H_f^\circ \text{Ag}_{(g)} + \Delta H_f^\circ \text{O}_{2(g)}] - 2 [\Delta H_f^\circ \text{Ag}_2\text{O}_{(s)}]$$

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= [(0 + 0)] - [2 (-30.59 \text{ KJ/mole})] \\ &= +61.18 \text{ KJ/mole}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= \frac{+61.18 - 22.4 \text{ KJ/mole}}{298^\circ\text{K}} = \frac{38.75 \text{ KJ/mole}}{298^\circ\text{K}} \\ &= 0.13 \text{ KJ/mole K}^\circ = 0.13 \text{ KJ mole}^{-1} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

مثال: احسب التغير في الطاقة الحرة القياسية المولية ΔG° للتفاعل

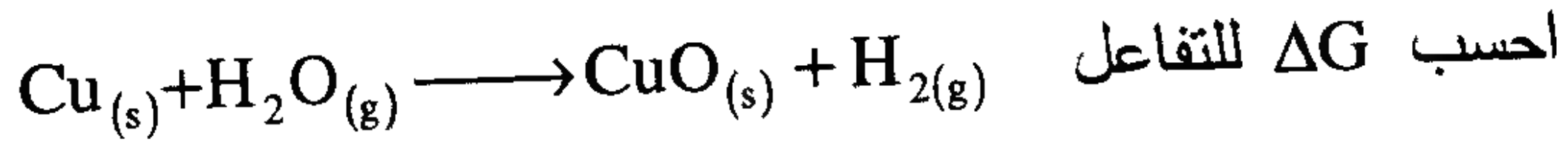


و هل التفاعل يسير تلقائياً إلى الأمام عند 298°K

الحل:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= [2\Delta G_f^\circ \text{CO}_{(g)} - (\Delta G_f^\circ \text{C}_{(s)} + \Delta G_f^\circ \text{CO}_{2(g)})] \\ &= [2 \times -137.28 \text{ KJ/mole} - (0 + (-394.38 \text{ KJ/mole}))] \\ &= -274.56 + 394.38 = +119.82 \text{ KJ/mole}\end{aligned}$$

وقيمة ΔG° الكبيرة والموجبة تعني أن التفاعل لا يسير تلقائياً
مثال :



عند 500°K لحساب ΔH حيث أن

$$\Delta H_f^\circ \text{Cu}_{(s)} = 0 \quad \& \quad \Delta H_f^\circ \text{H}_{2(g)} = 0$$

$$\Delta H = \Delta H_f^\circ \text{CuO}_{(s)} - \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)}$$

بالاستعانة بالجدول (10-1)

$$\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)} = -241.8 \text{ KJ/mole} \quad \& \quad \Delta H_f^\circ \text{CuO}_{(s)} = -155 \text{ KJ/mole}$$

$$\Delta H = -155.2 \text{ KJ/mole} - (-241 \text{ KJ/mole}) = +86.6 \text{ KJ/mole}$$

نحسب الآن ΔS° بالاستعانة بالجدول (10-4)

$$S^\circ \text{Cu}_{(s)} = 33.15 \text{ J/K}^\circ$$

$$S^\circ \text{H}_{2(s)} = 130.6 \text{ J/K}^\circ$$

$$S^\circ \text{CuO}_{(s)} = 42.63 \text{ J/K}^\circ$$

$$S^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)} = 188.7 \text{ J/K}^\circ$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ \text{CuO}_{(s)} + S^\circ \text{H}_{2(g)} - (S^\circ \text{Cu}_{(s)} + S^\circ \text{H}_2\text{O}_{(g)})$$

$$\Delta S^\circ = 42.6 \text{ J/K}^\circ + 130.6 \text{ J/K}^\circ - (33.15 \text{ J/K}^\circ + 188.7 \text{ J/K}^\circ)$$

$$= -48.62 \text{ J/K}^\circ = -0.04862 \text{ KJ/K}^\circ$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +86.6 \text{ KJ} - 500 \text{ K}^\circ (-0.04862 \text{ KJ/K}^\circ)$$

$$= +86.6 \text{ KJ} + 24.31 = +110.91 \text{ KJ/mole}$$

أن ΔG موجبة فهذا التفاعل غير تلقائي ولكن التفاعل العكسي يحدث تلقائياً
عند 1.0 ضغط جوي وعند 500°K أو (227°C) حيث عند هذه الظروف
يختزل CuO إلى نحاس (Cu) بتسخينه في تيار من الهيدروجين

مثال : احسب ΔG° لتفاعل في المثال السابق عند 1000°K

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S$$

$$= +86 \text{ KJ} - 1000^\circ \text{K}(-0.04862) \text{KJ} / \text{K}^\circ$$

$$= +86.6 \text{ KJ} + 48.62 \text{ KJ} = +135.22 \text{ KJ}$$

إي أن التفاعل مازال غير تلقائياً حتى عند (1000°K) ونلاحظ أن ΔG° تكون موجبة عند كل درجات الحرارة .

إذن فالتفاعل غير تلقائي عند 1.0 ضغط جوي مهما كانت درجة الحرارة

مثال : للتفاعل الآتي $\text{H}_2\text{O}_{(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$

احسب درجة الحرارة التي يكون عندها الماء السائل وبخاره في حالة اتزان

عند 1.0 ضغط جوي أي عند $(\Delta G = 0)$ علماً أن $\Delta S^\circ = +118.8 \text{ J} / \text{K}^\circ$

$$\Delta H = +44 \text{ KJ}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ$$

لكي يكون $\Delta G^\circ = 0$ عندها يكون $\Delta H = T_c \Delta S^\circ$ حيث T_c درجة الحرارة عند الاتزان

$$T_c = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{44 \text{ KJ}}{0.1188 \text{ KJ} / \text{K}^\circ} = 370^\circ \text{K}$$

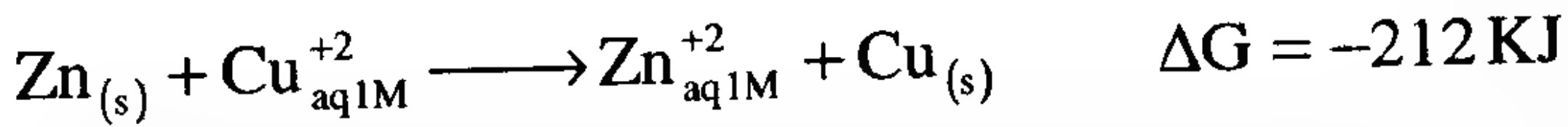
إي عند 100°C تقريباً

وهذا معقول ومتوقع أن الماء وبخاره يكونان في حالة اتزان عند 1.0 ضغط جوي عند 100°C . عند أقل من 100°C تكون ΔG° موجبة ويتكثف تلقائياً وعند أعلى من 100°C تكون ΔG سالبة ويتبخر الماء السائل عند 1.0 ضغط جوي احسب ΔG° لهذا التفاعل عند 71°C وعند 135°C .

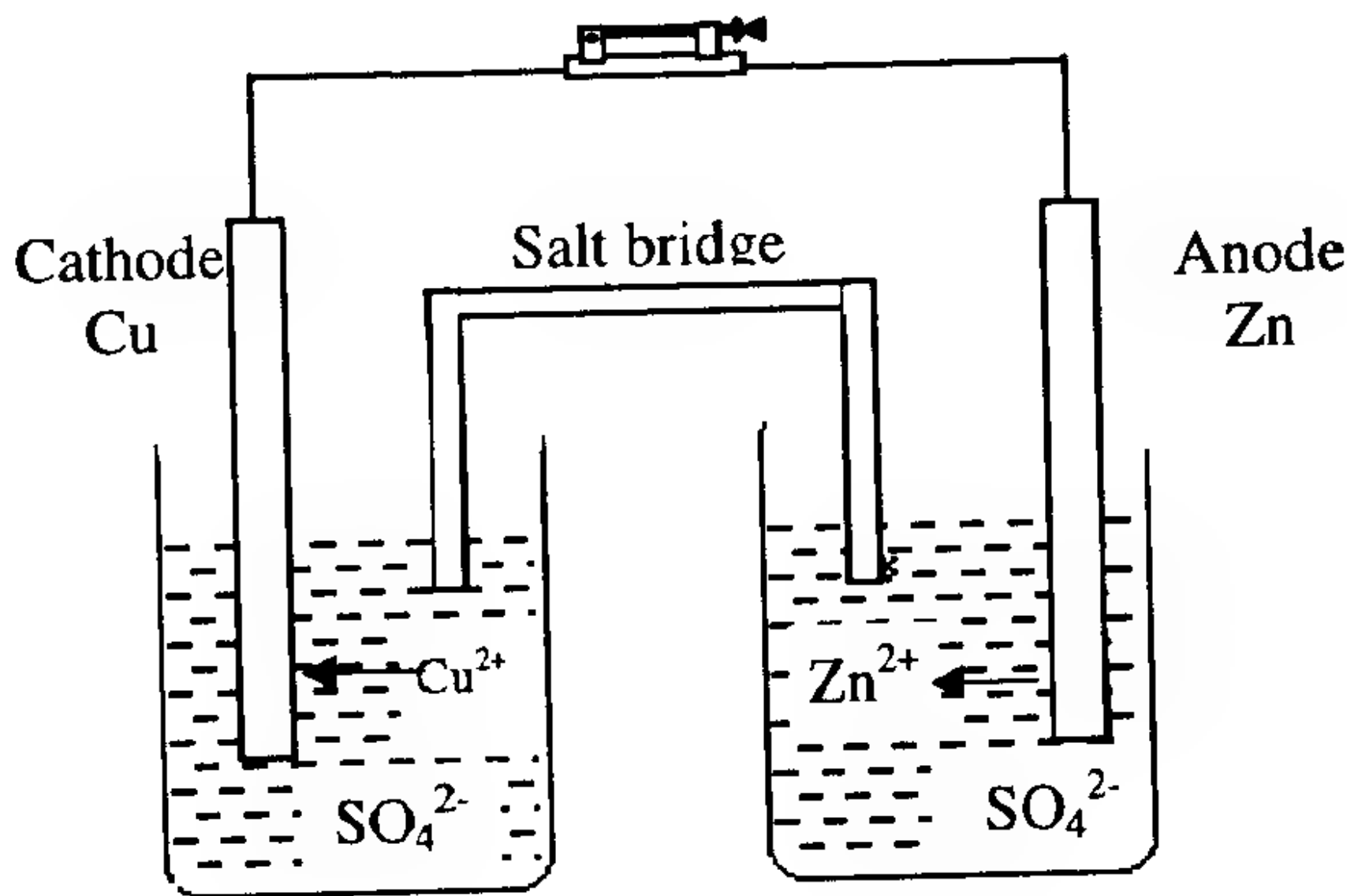
التغير في الطاقة الحرة والشغل (أو التغير في الطاقة الحرة وجهد الخلية)

رأينا كيف نحسب ΔG من قيمة التغير في الانثالبي ΔH ، التغير في الانتروبي ΔS° وهو اتجاه عام ومفيد. ولكن هناك طريقة مباشرة أكثر للحصول على التغير في الطاقة الحرة على الأقل في تفاعلات الأكسدة والاختزال حيث بين جيبس أن التغير في الطاقة الحرة ΔG هو مقياس للشغل المفيد (useful work) الذي يمكن الحصول عليه من تفاعل أكسدة واختزال. وعمليا الشغل المفيد (الكهربائي) يمكن الحصول عليه بسهولة بقياس الشغل الكهربائي الحاصل من الخلية التي يحدث فيها تفاعل الأكسدة والاختزال ويجب هنا أن نفرق بين حالتين (أ) & (ب)

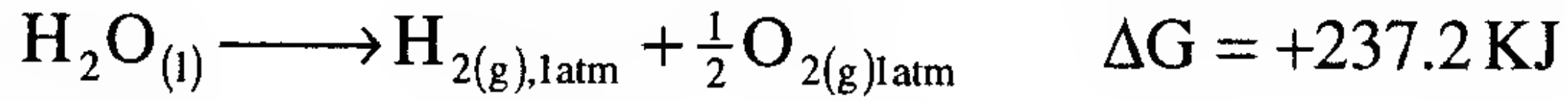
(أ) تفاعل تلقائي يحدث في خلية فولتية حيث ΔG هنا سالبة ويكون أقصى كمية ممكنة من الطاقة الكهربائية والتي يمكن الحصول عليها من الخلية عدديا تساوي ΔG فمثلا في الخلية الفولتية الممثلة بالشكل التالي حيث يحدث التفاعل التلقائي عند 25°C .



كمية الطاقة الكهربائية تساوي 212 KJ وليس أكثر حيث قيمة ΔG هي القيمة الأعلى أو الحد الأعلى لكمية الطاقة الكهربائية التي يمكن الحصول عليها من التفاعل.



(ب) تفاعل غير تلقائي في خلية الكتروليتية هنا ΔG تساوي كمية موجبة ولكي تجعل التفاعل يحدث لابد من إمداد كمية من الطاقة الكهربائية على الأقل تساوي ΔG ومثال لذلك التفاعل الالكتروليتي للماء



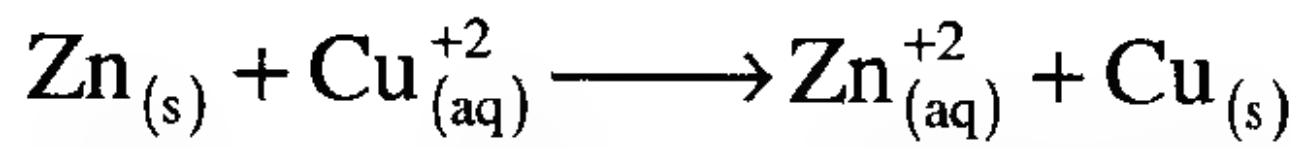
إذا لتحليل 1.0 مول من الماء لابد وأن نمد التحليل بمقدار 237.2 KJ على الأقل من الطاقة الكهربائية ربما من بطارية ونستطيع قياس ΔG بقياس الطاقة الكهربائية الناتجة من خلية فولتية ولكن يمكن الاستعاضة عن ذلك بقياس جهد الخلية الذي هو يتناسب مع كمية الطاقة أو بحسابها من المعادلة

$$\Delta G^\circ (\text{in KJ}) = -96.5 n E^\circ$$

حيث ΔG هي الطاقة الحرة القياسية للتفاعل عند 25°C ، E° الجهد القياسي، n عدد مولات e^- الالكترونات المنقولة في التفاعل

$$\Delta G^\circ (\text{KJ}) = -96.5 n E^\circ \quad \text{من المعادلة}$$

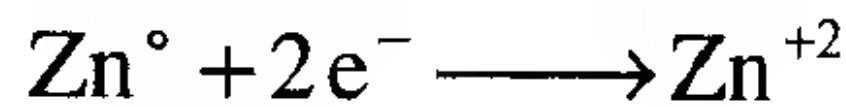
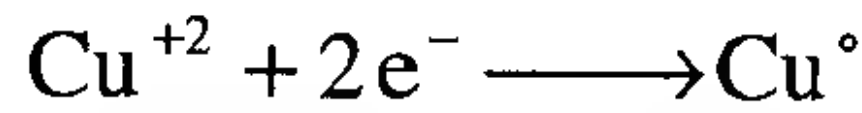
إي أن ΔG° & E° لها إشارة موجبة وهذا معقول ومتوقع حيث للتفاعل التلقائي ΔG° سالبة، E° موجبة وللتفاعل غير التلقائي ΔG° موجبة، E° سالبة ولتوضيح ذلك من التفاعل



$$E^\circ = +1.10 \text{ V} , n = 2 e^-$$

حيث 2 مول من e^- مطلوبة لاختزال 1 مول من Cu^{+2}

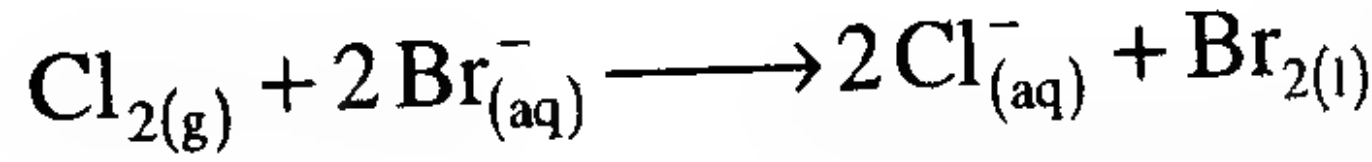
2 مول من e^- ينتج من أكسدة 1 مول من Zn



وعليه يكون ΔG°

$$\Delta G^\circ = -96.5(2)(+1.1) \text{ KJ} = -212.3 \text{ KJ}$$

إي أنه من السهل الحصول على ΔG° من E° في التفاعل الحاصل في خلية فولتية ومثال للتفاعل



احسب (أ) E° ، (ب) ΔG°

$$E^\circ = E^\circ_{\text{red}}(\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}^-) + E^\circ_{\text{ox}}(\text{Br}^- \longrightarrow \text{Br}_2) \quad (\text{أ})$$

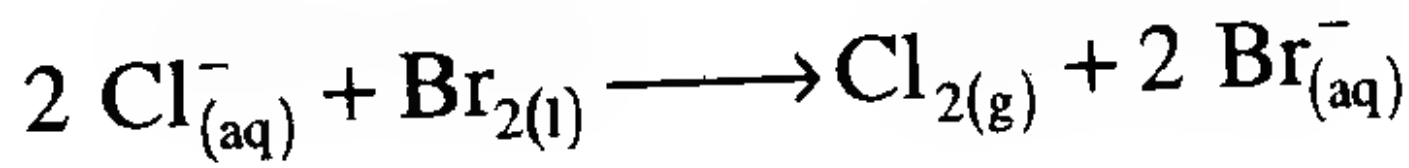
من الجدول (14-1)

$$E^\circ = +1.36 \text{ V} - 1.07 \text{ V} = +0.29 \text{ V} \quad (\text{أ})$$

$n = 2e^-$ حيث 2 مول من e^- مطلوبة لاختزال 1 مول من Cl_2 أو أكسدة 2 مول من Br^-

$$\Delta G^\circ = -96.5(2)(+0.29) = -56 \text{ KJ} \quad (\text{ب})$$

مثال آخر: احسب ΔG° للتفاعل



الإجابة +56 KJ

مسائل محلولة في الكيمياء الحرارية

1- ماذا نعني بمصطلح الطاقة الكيميائية ؟

الحل : الطاقة الكيميائية عبارة عن اسم خاص يمثل الطاقة الكامنة التي تنتج عن قوى التجاذب التي تربط الذرات إلى بعضها البعض في المركبات .

2- كم عدد الجولات الموجودة في 458 k cal، وكذلك كم كيلو جول ؟

الحل : 1 cal \longrightarrow 4.184 J

$$458 \times 10^3 \text{ cal.} \quad \times$$

$$x = \frac{(458 \times 10^3 \text{ cal})(4.184 \text{ J})}{1 \text{ cal}}$$

$$= 1916.3 \times 10^3 \text{ J} = 1916.3 \text{ KJ}$$

3- أي نوع من المواد تحتاج لطاقة أكثر لتخضع لزيادة في درجة حرارتها بمقدار خمس درجات ؟ المواد ذات السعة الحرارية النوعية العالية أم

المواد ذات السعة الحرارية النوعية المنخفضة، اشرح .

الحل :

المواد ذات السعة الحرارية النوعية العالية تحتاج لطاقة أكثر لزيادة درجة حرارتها وينتج هذا من تعريف السعة الحرارية النوعية، التي هي عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة .
فمثلاً :

1 cal يرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة .

1 cal يرفع درجة حرارة جرام واحد من الحديد 10 درجات .

علماً أن $C_{\text{H}_2\text{O}} > C_{\text{Fe}}$.

4- وضح لماذا يعتبر الماء ذي السعة الحرارية العالية عامل مساعد في حماية الجسم البشري ضد التغيرات الحرارية في الوسط المحيط به ؟

الحل :

من المعلوم أن جسم الإنسان يحتوي في تكوينه على 60% من وزنه ماء تقريباً وحيث إن السعة الحرارية للماء تعد مرتفعة فهي تؤمن له استقرار في التبدلات المفاجئة في الجو المحيط لأن تبخر الماء يحتاج لطاقة كبيرة جداً .

5- ما مقدار الحرارة بوحدة الجول اللازم سحبها من (225 gm) من الماء لتتخفض درجة حرارته من 25°C إلى 10°C (كأس شراب من الليمون البارد) ؟ .

الحل:

$$Q = mC (T_2 - T_1)$$

$$Q = 225 \times 4.184 (298.15 - 283.15)$$
$$= 14121 \text{ J} = 14.121 \text{ kJ}$$

6- يحتوي النسيج الدهني على 85% دهناً و 15% ماء . إن التكسير التام للدهن وتحويله إلى CO_2 و H_2O يرافقه تحرر طاقة مقدارها 9.0 kcal/gm (من الدهن في النسيج الدهني) ؟ .

(أ) كم كيلو كالوري ينطلق من فقدان 1.0 Lb (رطل) من النسيج الدهني (برنامج لإنقاص الوزن - ريجيم) .

(ب) شخص يركض (8.0 mils/h) يصرف خلالها 5.0×10^2 kcal من الطاقة الإضافية . ما هي المسافة التي يتوجب على هذا الشخص أن يركضها ليحرق 1.0 Lb من النسيج الدهني .

بنية النسيج الدهني	الدهن	الماء	(أ)
100	85	15	
453.6 gm (1.0 Lb.)	X		

$$x = \frac{85 \times 453.6}{100} = 385.56 \text{ gm دهن}$$

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ gm} & \longrightarrow & 9.0 \text{ kcal} \\ 385.56 \text{ gm} & & y \end{array}$$

$$y = \frac{9 \times 385.6}{1} = 3.47 \times 10^3 \text{ kcal}$$

$$\begin{array}{ccc} 8 \text{ miles} & \longrightarrow & 500 \text{ kcal} \\ z & & 3470 \text{ kcal} \end{array} \quad (\text{ب})$$

$$z = \frac{3470 \times 8}{500} = 55.52 \text{ miles}$$

7- احسب السعة الحرارية المولية للحديد بوحدة J/mol k إذا علمت أن السعة الحرارية النوعية للحديد 0.4498 J/gm.k، واحسب السعة الحرارية المولية للآيثانول بوحدة J/mol.k إذا علمت أن السعة الحرارية النوعية له تساوي 0.586 cal /gm.k .

الحل :

السعة الحرارية المولية = الكتلة المولية × السعة الحرارية النوعية

$$\text{السعة الحرارية المولية للحديد} = 56 \times 0.4498 \times \frac{\text{gm}}{\text{mol}} = \frac{\text{J}}{\text{gm.k}} 25.19$$

$$\text{السعة الحرارية المولية للآيثانول} = 46 \times 0.586 \times \frac{\text{gm}}{\text{mol}} = \frac{\text{cal}}{\text{gm.k}}$$

$$= 26.95 \text{ cal./mol.k} = 112.79 \text{ J/mol.k}$$

8- ماذا نعني بمفهوم النظام والوسط المحيط ؟ .

الحل :

النظام هو الجزء من العالم الفيزيائي الخاضع لمدى دراستنا . وكل ما عداه يمثل الوسط المحيط .

الوسط المحيط : هو كل شيء يحيط بالنظام ما عدا النظام نفسه .

9- ما هو المصطلح الآخر لإنثالبية النظام، وماذا تعني H_{final} و $H_{initial}$ من أجل نظام يخضع لتغير ما ؟ .

الحل :

الإنثالبية هي مقدار الطاقة الكلية للنظام عند ضغط ثابت .

المصطلح الآخر الذي يعبر أيضاً عن الإنثالبية هو المحتوى الحراري
Heat content

$-H_{final}$ إنتالبي النظام في الحالة النهائية .

$-H_{initial}$ إنتالبي النظام في الحالة الأولية .

$\Delta H = H_{final} - H_{initial}$ تغير الإنتالبي المرافق لتحويل النظام من الحالة الأولية إلى الحالة النهائية .

$\Delta H = H_{prod} - H_{react}$ تغير الإنتالبي المرافق لتفاعل كيميائي

حيث H_{prod} إنتالبي المواد الناتجة عن التفاعل الكيميائي

H_{react} إنتالبي المواد الداخلة في التفاعل الكيميائي .

$\Delta H(+)$ تفاعل ماص للحرارة

$\Delta H(-)$ تفاعل طارد للحرارة

10- ما نوع الدراسة التي يقدمها لنا المسعر الحراري ؟ .

الحل :

نحسب بواسطة المسعر الحراري كميات الحرارة المرافقة للتفاعلات الكيميائية سواء المنطلقة أو الممتصة .

11- ما هي أنواع التفاعلات التي يستخدم فيها المسعر الحراري ؟ .

الحل :

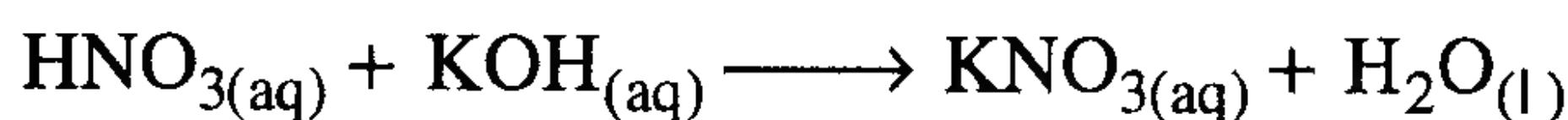
يستخدم المسعر الحراري غالباً لقياس حرارة احتراق المواد العضوية الصلبة والسائلة والتفاعلات الغازية عند حجم ثابت .

12- لماذا لا تعتبر حرارة التفاعل المقاسة في المسعر الحراري هي تغير الإنتالبيه ΔH ؟

الحل :

الإنتالبيه مرتبطة بدراسة كميات الحرارة تحت ضغط ثابت في حين نرى أن كميات الحرارة المقاسة في المسعر الحراري تتم عند حجم ثابت .

13- يتفاعل حمض النيتريك مع هيدروكسيد البوتاسيوم وفق مايلي :



أجرى طالب تجربه بأن أخذ 55 ml من HNO_3 تركيزه 1.3 M ووضعها في وعاء التفاعل في المسعر الحراري، وقد لاحظ أن درجة الحرارة تساوي 23.5°C ، ثم أضاف 55 ml من KOH تركيزه 1.3 M أيضا عند درجة الحرارة نفسها (23.5°C)، وبعد المزج السريع للمادتين وجد أن درجة الحرارة أصبحت 31.8°C . احسب حرارة التفاعل الكيميائي بوحدة cal. وبوحدة J، مفترضا أن السعة الحرارية النوعية لكل المحلول تساوي $1.0 \text{ cal./gm}^\circ\text{C}$ ، وأن كثافة المحلول كله تساوي 1.0 gm/ml احسب حرارة التفاعل من أجل 1 مول من الحمض بوحدة k.cal/mol .

الحل :

$$Q = m_1 C_1 (T_2 - T_1) + m_2 C_2 (T_2 - T_1)$$

$$Q = V_1 d_1 C_1 (T_2 - T_1) + V_2 d_2 C_2 (T_2 - T_1)$$

$$Q = 55 \times 1 \times 1 (31.8 - 23.5) + 55 \times 1 \times 1 (31.8 - 23.5) \\ = +456.5 + 456.5 = +913 \text{ cal.}$$

$$= +913 \text{ cal.} \times \left(4.184 \frac{\text{J}}{\text{cal.}}\right) = +3820 \text{ J}$$

1000 ml	تحتوي	1.3 mol	0.0715 mol	تعطي	- 913 cal.
55 ml		X	1 mol		Y

$$x = \frac{1.3 \times 55}{1000} = 0.0715 \text{ mol (HNO}_3\text{)}$$

$$y = \frac{-9131}{0.0715} = -1277 \times 10^3 \text{ cal./mol}$$

14- تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري رافقه انطلاق كمية من الحرارة

مقدارها 16.44 KJ فإذا علمت أن درجة حرارة المسعر قبل بداية التفاعل

كانت 23.518°C وأن السعة الحرارية للمسعر والنظام $1856 \text{ KJ/}^\circ\text{C}$

احسب درجة الحرارة النهائية للمسعر ؟ .

الحل :

$$Q = C (T_2 - T_1)$$
$$+16.44 = 18.56 (T_2 - 23.518)$$

$$+16.44 + 436.49 = 18.56 T_2 \Rightarrow T_2 = 24.40^\circ\text{C}$$

15- تم تفاعل كيميائي في مسعر حراري ورافقه انطلاق كمية من الطاقة مقدارها

$1.05 \times 10^4 \text{ J}$ وقد سببت ارتفاعا في درجة حرارة المسعر إلى 26.13°C

إذا علمت أن السعة الحرارية (النظام) تساوي $26.6 \text{ KJ/}^\circ\text{C}$ ،

فما هي درجة حرارة المسعر الحراري الابتدائية ؟ .

الحل :

$$Q = C (T_2 - T_1)$$

$$10.5 = 26.6(26.13 - T_1)$$

$$0.395 = 26.13 - T_1 \Rightarrow$$

$$T_1 = 26.13 - 0.395 = 25.735^\circ\text{C}$$

16- محلول من حمض الهيدروكلوريك (HCl) المخفف كتلته 610.29 gm

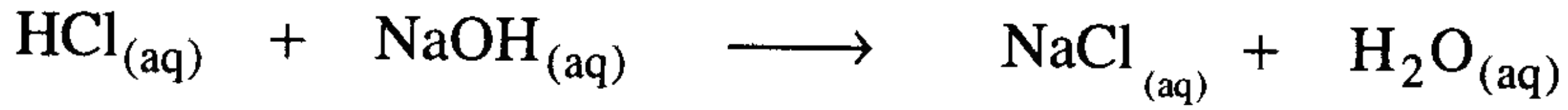
يحتوي على 0.33183 mole من (HCl) تعادل بشكل تام في مسعر حراري

بواسطة محلول NaOH كتلته 615.31 gm من محلول مخفف (قابل

للمقارنة) وقد ارتفعت درجة الحرارة من 16.784°C إلى 20.610°C

إذا كانت السعة الحرارية النوعية لمحلول حمض الهيدروكلوريك $4.031 \text{ J/gm}^\circ\text{C}$ ،
والسعة الحرارية النوعية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم $4.046 \text{ J/gm}^\circ\text{C}$ ،
والسعة الحرارية للمسعر تساوي 77.99 J/C .

استخدم هذه المعطيات لحساب انتالبية التعادل وفقاً للتفاعل التالي :



الحل :

$$\begin{aligned} & \text{HCl} \quad \text{للمسعر} \quad \text{NaOH} \quad \text{للحمض} \\ Q_{\text{tot.}} &= m_1 C_1 \Delta T + m_2 C_2 \Delta T + C_3 \Delta T \\ &= 610.29 \times 4.031 \times 3.826 + 615.31 \times 4.046 \times 3.826 + 77.99 \times 3.826 \\ &= 19.24 \text{ KJ} \end{aligned}$$

حرارة التعادل لتفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم من أجل
كمية 0.33182 mol تساوي : $\Delta H = - 19.24 \text{ KJ}$
ومن أجل مول واحد تساوي $\Delta H = - 57.97 \text{ KJ / mol}$

17- لماذا يتوجب علينا دائماً الرجوع إلى الحالات القياسية المرجعية لكل من
درجة الحرارة والضغط، عندما نريد مقارنة أو دراسة حرارة التفاعل
من أجل تفاعلات مختلفة .

الحل :

لأنه لا يمكن مقارنة تغير انتالبية تفاعلات مختلفة مع بعضها إلا إذا
أرجعت جميعها إلى شروط قياسية واحدة وهي : درجة الحرارة 25°C (وهي
أكبر بمقدار صغير من درجة حرارة الغرفة) والضغط 1 atm. وهو يقابل تقريباً
الضغط الجوي العادي .

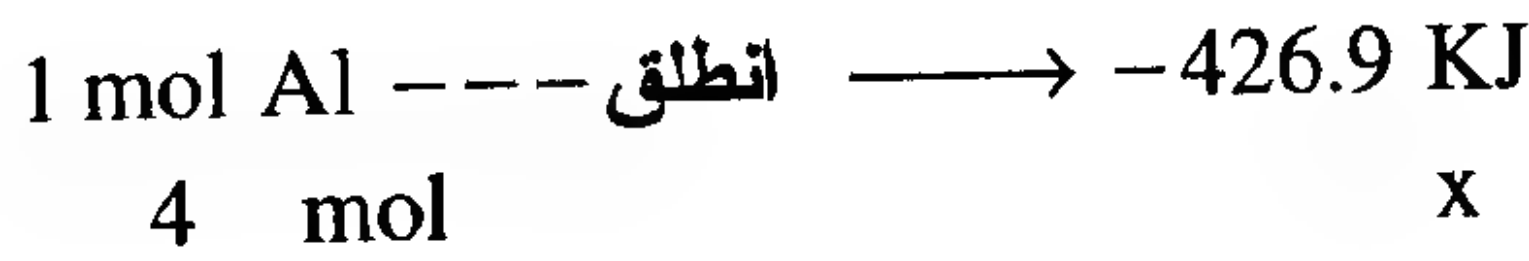
18- بماذا نميز المعادلات التيرموكيميائية عن المعادلات الكيميائية العادية ؟ .

الحل :

الحل :

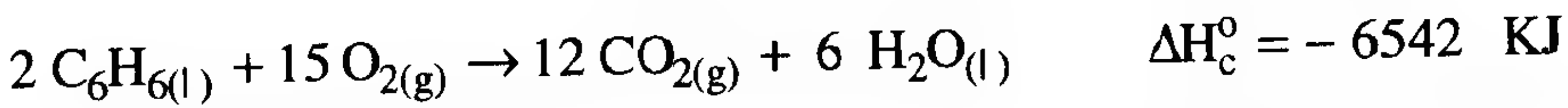
تميز المعادلات التيرموكيميائية، بإضافة دليل صغير أسفل المادة ليدل على الحالة الفيزيائية للمادة المشاركة في التفاعل، كما يذكر الأثر الحراري للتفاعل على يمين المعادلة .

19- تفاعل الألمنيوم مع أكسيد الحديد Fe_2O_3 ونتج بنهاية التفاعل أكسيد الألمنيوم Al_2O_3 وحديد، وقد وجد أنه من أجل كل مول من الألمنيوم المستخدم انطلقت كمية من الطاقة قدرها 426.9 KJ عند الشروط القياسية .
اكتب المعادلة التيرموكيميائية التي تبين تفاعل 4.0 مول من الألمنيوم علماً أن جميع المواد في الحالة الصلبة .



$$x = \frac{-426.9 \times 4}{1} = -1707.6 \text{ KJ}$$

20- تغير الانتالبيه القياسية ΔH_r° للتفاعل التالي (حرق البنزين C_6H_6 السائل) يساوي 6542 KJ - وفق المعادلة :



مقاسة تحت شروط قياسية . ماهي قيمة ΔH_c° من أجل حرق 1.5 mol من البنزين السائل ؟ .

الحل :

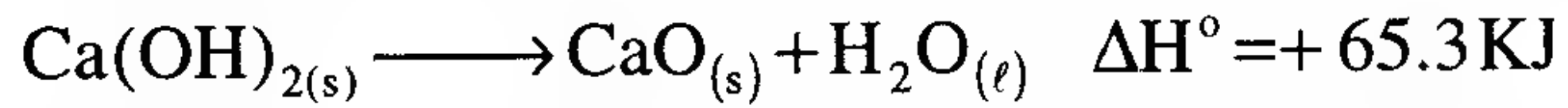
واضح من المعادلة أن كمية الحرارة المنطلقة تعادل احتراق 2 mol من البنزين، أي :



$$1.5 \text{ mol} \quad x$$

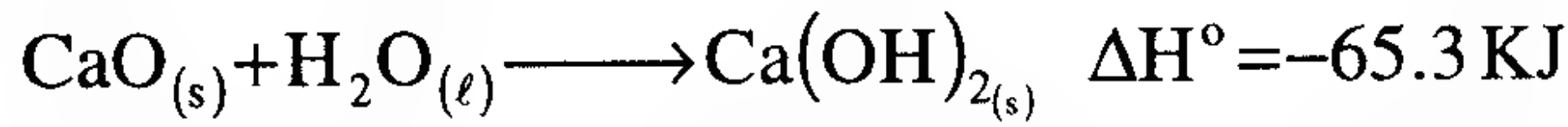
$$x = \frac{-6542 \text{ KJ} \times 1.5 \text{ mol}}{2 \text{ mol}} = -4906.5 \text{ KJ}$$

21- تمثل المعادلة الترموكيميائية التالية نزع الماء من هيدروكسيد الكالسيوم من أجل تحضير أكسيد الكالسيوم CaO المادة الموجودة في الأسمنت.



وان واحدة من التفاعلات التي تتم في الأسمنت عند إضافة الماء هي عكس المعادلة السابقة . اكتب المعادلة الترموكيميائية من أجل تفاعل 10 mol من أكسيد الكالسيوم مع الماء عند شروط قياسية .

الحل :

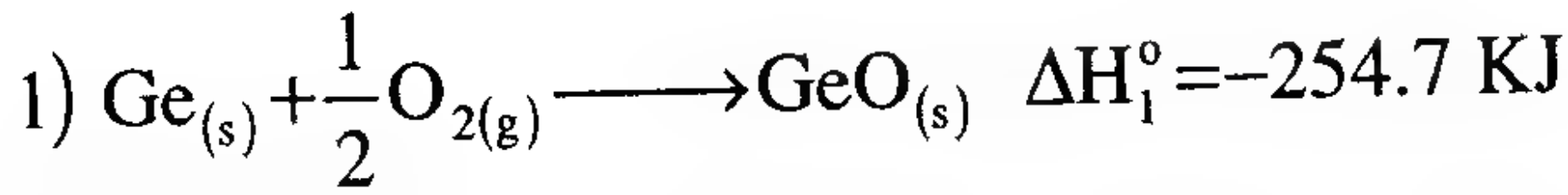


$$10 \text{ mol} \quad x$$

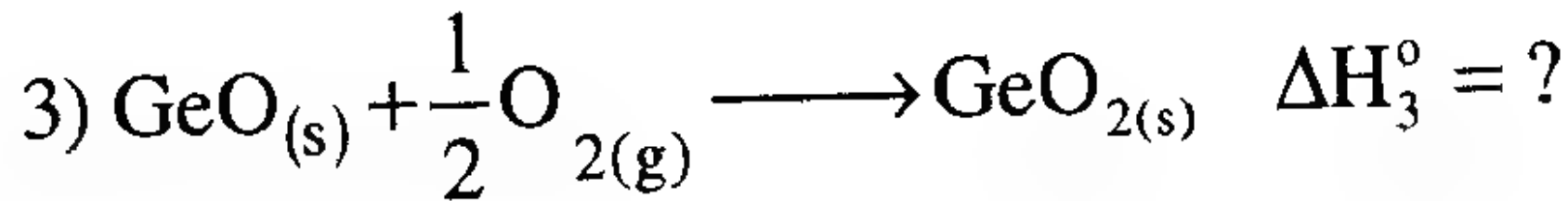
$$x = \frac{-65.3 \times 10}{1 \text{ mol}}$$

$$= -653.0 \text{ KJ}$$

22- أرسم المخطط الطاقى الخاص بتغير الانتالبية من أجل تحول عنصر الجرمانيوم Ge(s) إلى أكسيد جرمانيوم GeO_{2(s)} بخطوة واحدة . ومن ثم ارسم تغير الانتالبية عندما يمر التفاعل بمرحلتين حيث يتشكل في المرحلة الأولى GeO_(s) ومن ثم GeO_{2(s)}، علماً أن التفاعلات الكيميائية التالية تجسد عملية الأكسدة :

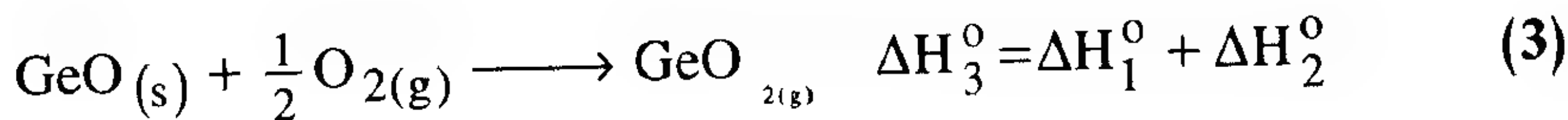
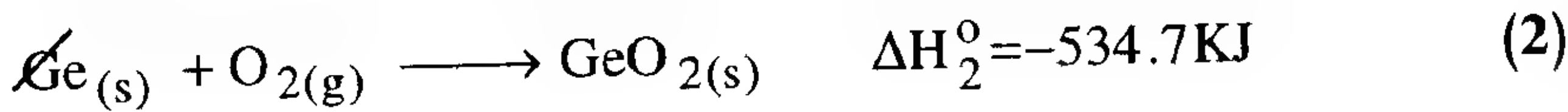
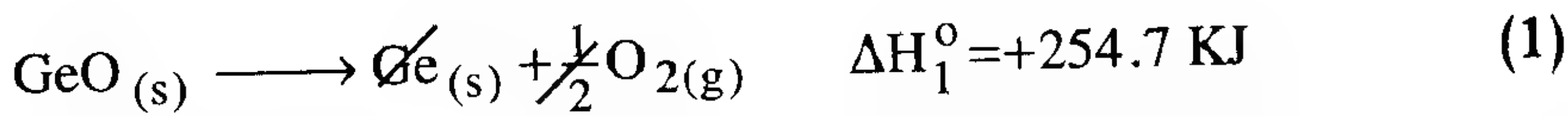
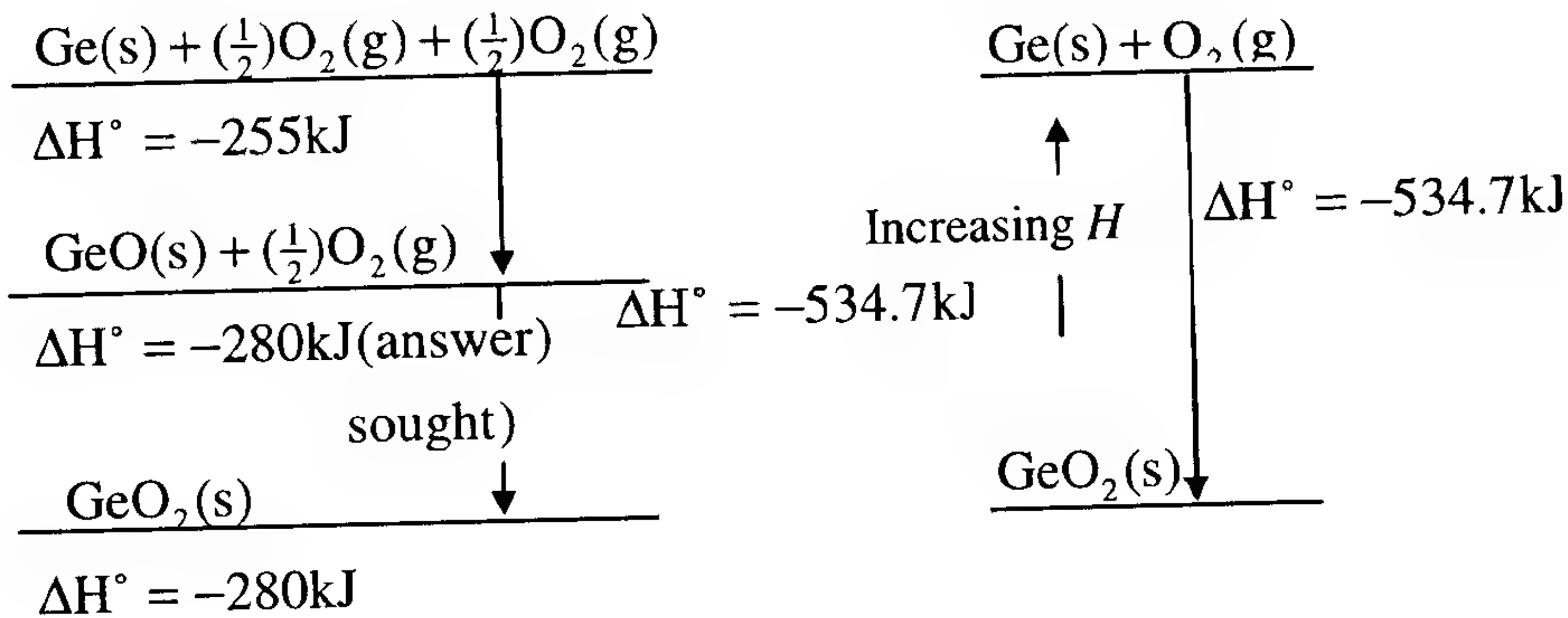


استخدم هذا المخطط لتحديد تغير الانتالبي ΔH_r^0 من أجل التفاعل التالي:



الحل :

نضرب المعادلة (1) بـ (1) ثم نجمع هذه المعادلة مع المعادلة (2)
فنحصل على المعادلة (3) :

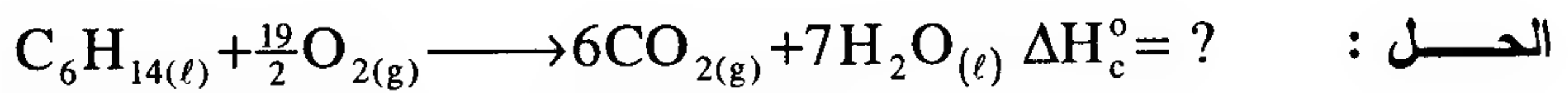


$$= +254.7 - 534.7 = -280.0 \text{ KJ}$$

23- عند احتراق (172 gm) من الهكسان العادي السائل $(C_6H_{14})_l$ بزيادة من الأكسجين يتكون غاز ثاني أكسيد الكربون $CO_{2(g)}$ والماء السائل $H_2O_{(l)}$ وتتطلق كمية من الحرارة مقدارها (8326 KJ -) عند الشروط القياسية .

1 - اكتب معادلة التفاعل الموزونة . 2- احسب الانتالبية القياسية لتكوين الهكسان العادي السائل $(C_6H_{14})_l$ ، إذا علمت أن :

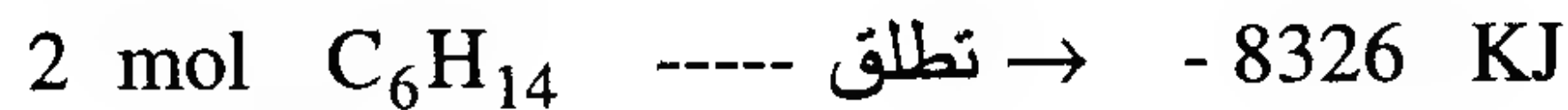
$$\Delta H_f^\circ(CO_2)_g = -393.5 \text{ KJ/mol}; \Delta H_f^\circ(H_2O)_l = -285.83 \text{ KJ/mol}$$



$$\Delta H_c^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{prod.}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{react.})$$

يجب أن ننتبه هنا إلى أن الحرارة المنطلقة عن التفاعل هي من أجل 172gm ولذلك يتوجب حساب هذه الكمية من أجل 1.0 مول من الهكسان :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{172}{86} = 2 \text{ mol}$$



$$1 \text{ mol}$$

x

$$x = \frac{-8326}{2} = -4163 \text{ KJ /mole}$$

$$\Delta H_c^\circ = \left[6 \Delta H_f^\circ(CO_2)_g + 7 \Delta H_f^\circ(H_2O)_l \right]_{\text{prod.}} - \left[\Delta H_f^\circ(C_6H_{14})_l + \frac{19}{2} \Delta H_f^\circ(O_2)_g \right]_{\text{react.}}$$

$$-4163 = [6 \times -393.5 + 7 \times -285.83] - [\Delta H_f^\circ(C_6H_{14})] + 0$$

$$= -2361 - 2000 - \Delta H_f^\circ(C_6H_{14})$$

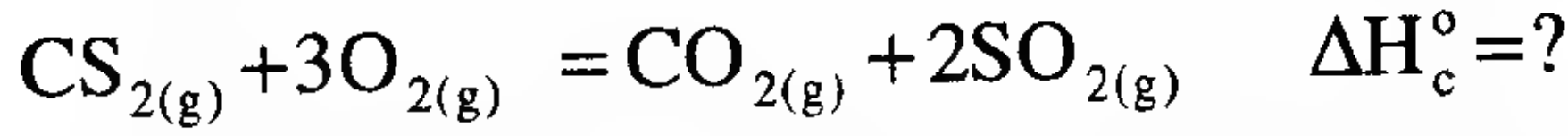
$$\Delta H_f^\circ(C_6H_{14}) = -198.81 \text{ kJ /mole}$$

24- احسب حرارة احتراق غاز ثاني كبريتيد الكربون لينتج غاز ثاني أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت مع العلم أن حرارة التكوين هي :

$$\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2)_g = -296.8 \text{ KJ/mol}; \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CS}_2)_g = 117.1 \text{ KJ/mol}$$

الحل : نكتب أولاً معادلة التفاعل ونوازنها، ثم نحسب إنتالبية الاحتراق :

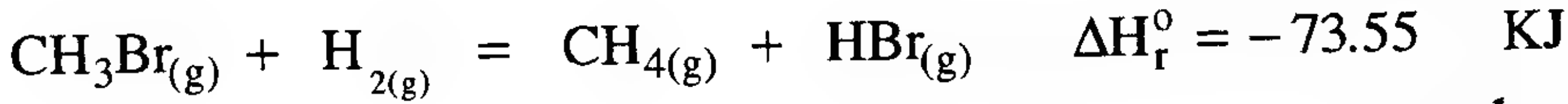


$$\Delta H_c^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g + 2\Delta H_f^\circ(\text{SO}_2)_g] - [\Delta H_f^\circ(\text{CS}_2)_g + \Delta H_f^\circ(\text{O}_2)_g]$$

$$=[(-393.5) + 2(-296.8)] - [(117.1) + 0]$$

$$=-987.1 - 117.1 = -1104.2 \text{ KJ/mol}$$

25- احسب إنتالبية التكوين لمركب بروم الميثيل (CH_3Br). من المعادلة الترموكيميائية الآتية :



علماً بأن :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_g = -74.81 \text{ KJ}; \Delta H_f^\circ(\text{HBr})_g = -36.4 \text{ KJ}$$

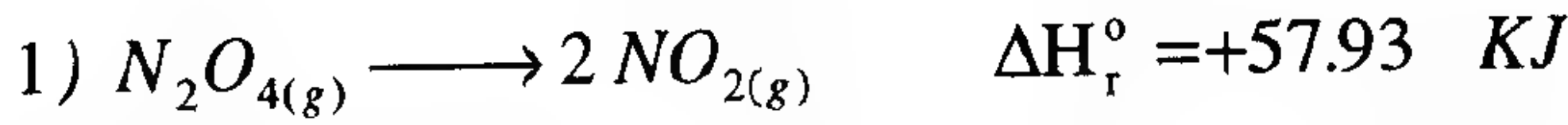
الحل :

$$\Delta H_r^\circ = \sum \Delta H_f^\circ(\text{prod.}) - \sum \Delta H_f^\circ(\text{react.})$$

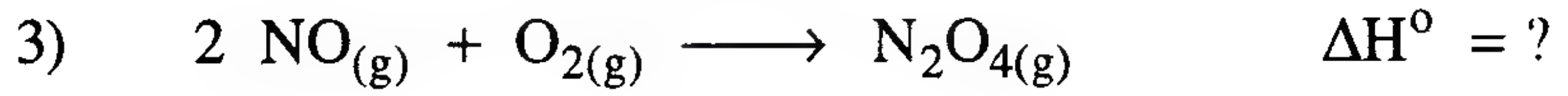
$$\Delta H_r^\circ = [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4)_g + \Delta H_f^\circ(\text{HBr})_g] - [\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Br})_g + \Delta H_f^\circ(\text{H}_2)_g]$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{Br})_g = -74.81 - 36.4 + 73.55 = -37.66 \text{ KJ/mol}$$

26- بين كيف يمكن استخدام المعادلات التالية :

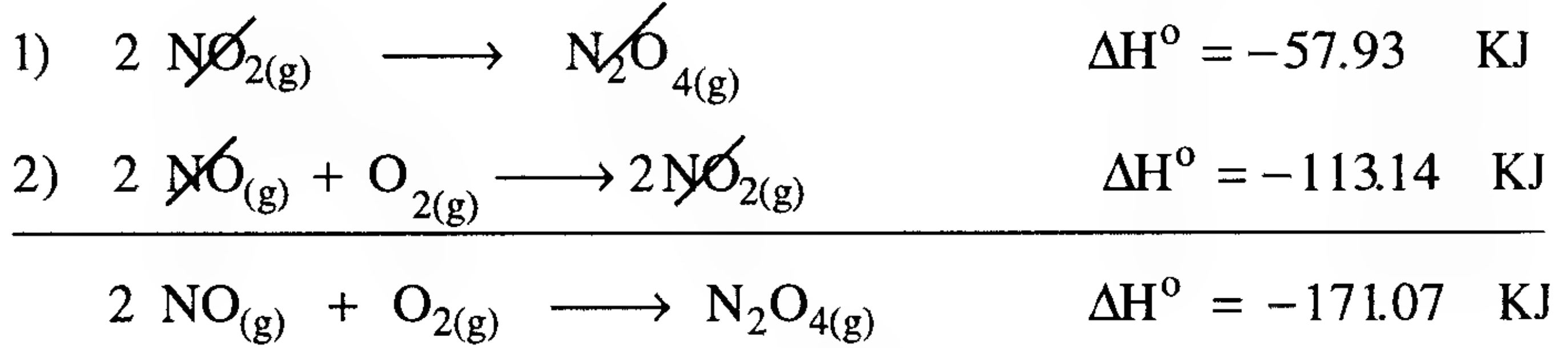


لحساب تغير الإنتالبية للتفاعل التالي :

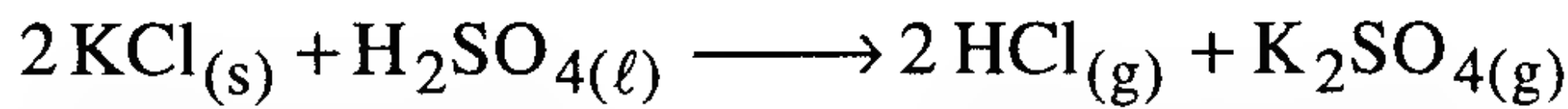


الحل :

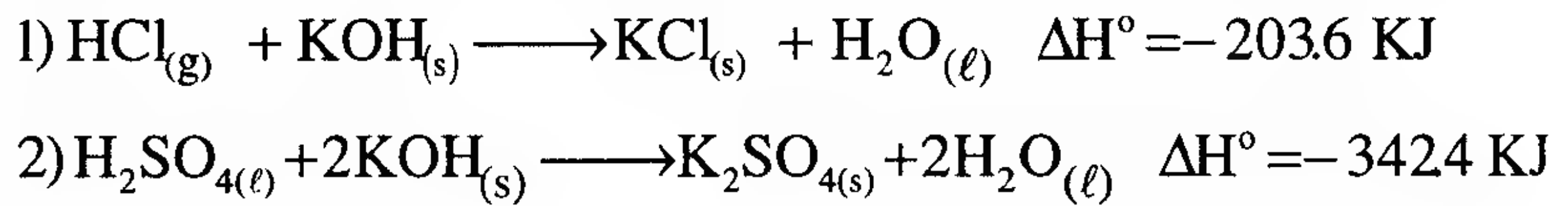
المعادلة المطلوبة تحوي N_2O_4 كناتج و NO و O_2 كمواد متفاعلة لذلك فانه من الواضح ضرورة قلب المعادلة (1) أي ضرب طرفيها بالعدد (-1) ومن ثم جمعها مع المعادلة (2) فنجد :



27- يمكن إنتاج كلوريد الهيدروجين الغازي من تسخين مزيج من حمض الكبريتيك وكلوريد البوتاسيوم وفقاً للتفاعل التالي :

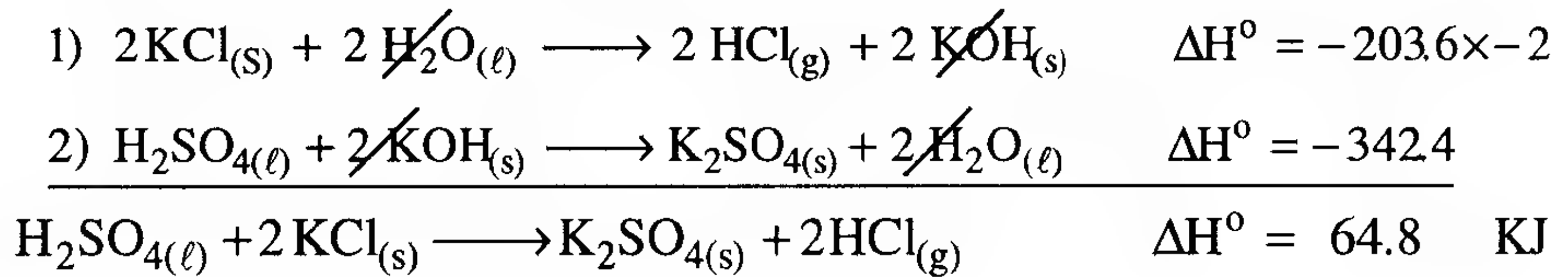


احسب ΔH°_f لهذا التفاعل بالاستفادة من المعادلات التيرموكيميائية التالية:



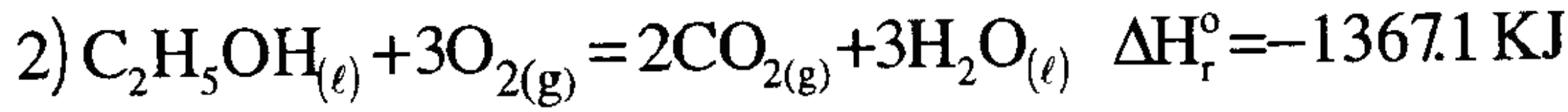
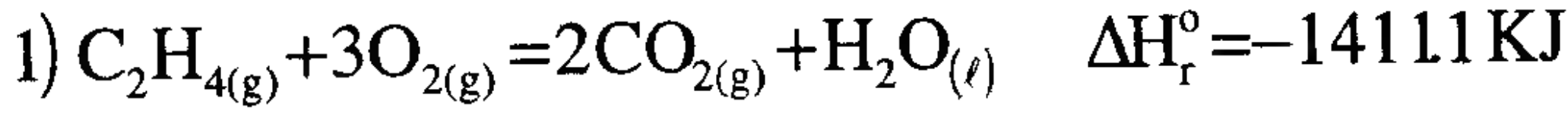
الحل :

نضرب المعادلة (1) بالعدد (-2) ونجمعها إلى المعادلة (2) فنجد مايلي:



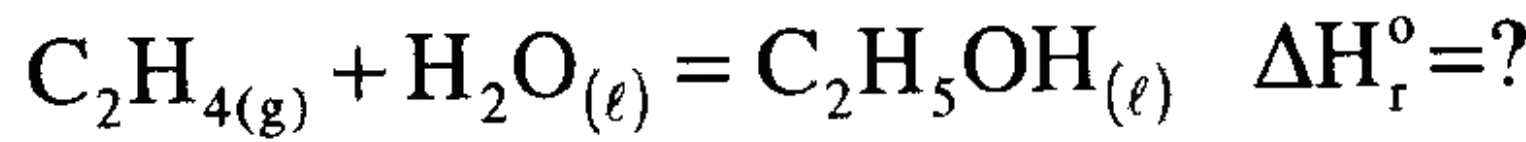
28- يحضر الإيثانول $(C_2H_5OH)_l$ صناعياً من تفاعل الإيثيلين C_2H_4 مع الماء .

احسب إنتالبية هذا التفاعل بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية :



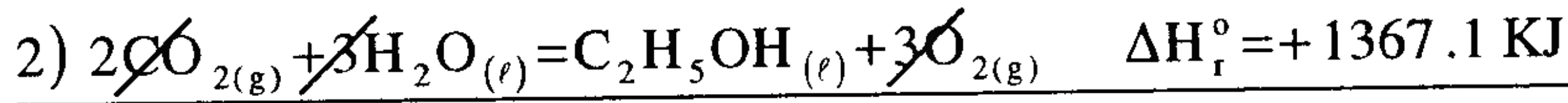
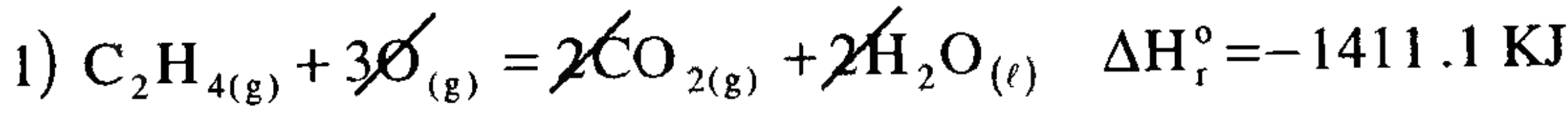
الحل :

نكتب المعادلة المطلوب حساب الإنتالبية من أجلها وهي :



ونلاحظ أن الإيثانول مادة ناتجة عن التفاعل والإيثيلين مادة متفاعلة، إذن نقوم

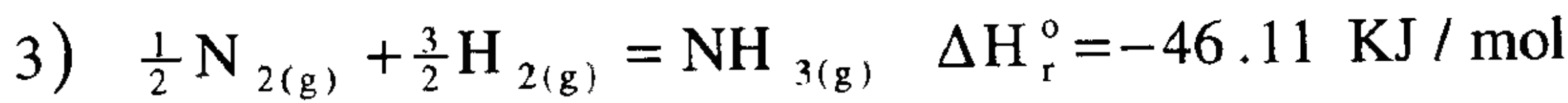
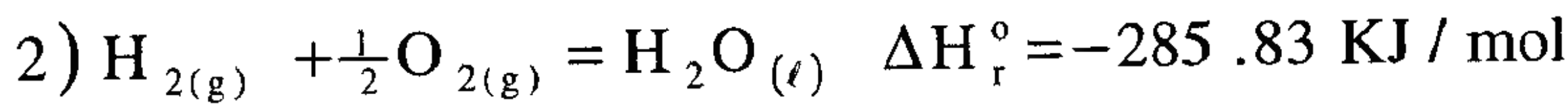
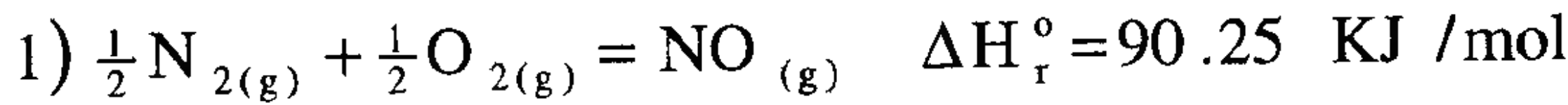
بضرب المعادلة (2) بالعدد (-1) ثم نجمعها مع المعادلة (1) فنجد :



29- باستخدام قانون هيس احسب حرارة احتراق (1.0 مول) من

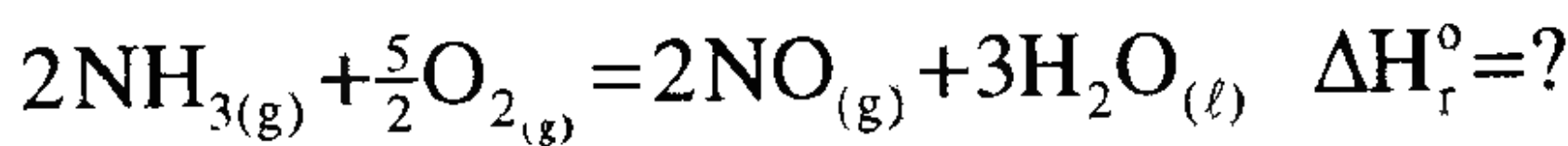
الأمونيا $(NH_3)_g$ لتكوين ماء $(H_2O)_l$ وأكسيد النيتريك $(NO)_g$ باستخدام

المعادلات التالية:

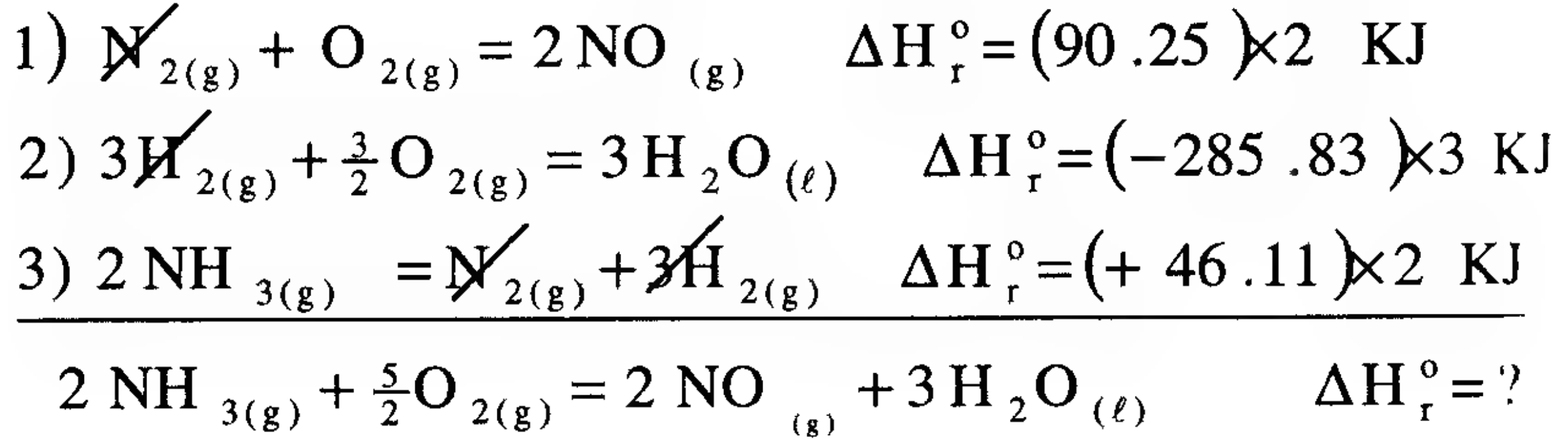


الحل :

نكتب أولاً معادلة احتراق الأمونيا ونوازنها كمايلي :



بالتدقيق في معادلة احتراق الأمونيا نجد أن عدد جزيئات NO الناتجة هو (2) مما يستوجب ضرب المعادلة (1) بالعدد (2) وأن عدد جزيئات الماء هو (3) وهو ناتج تفاعل مما يستوجب ضرب المعادلة (2) بالعدد (3)، وكذلك ضرب المعادلة (3) بالعدد (2) - ونعيد كتابة المعادلات وفق ما يلي :



$$\begin{aligned}
 \Delta H_r^\circ &= (90.25) \times 2 + (-285.83) \times 3 + (46.11) \times 2 \\
 &= 180.50 + (-857.49) + 92.22 = -584.77 \text{ KJ}
 \end{aligned}$$

وهذه القيمة هي من أجل احتراق (2 مول) :

$$\therefore \Delta H_r^\circ = \frac{-584.77}{2} = -292.39 \text{ KJ / mol}$$

30- حاول أن تحسب إنتالبية احتراق 1.7 جرام من الأمونيا من المسألة السابقة.

الحل :

بحسب أولاً عدد المولات الموجودة في 1.7 جرام :

$$\text{M}(\text{NH}_3) = 17 \text{ gm / mol} ; 1 \text{ mol} \longrightarrow 17 \text{ gm}$$

$$x \text{ mol} \longrightarrow 1.7 \text{ gm}$$

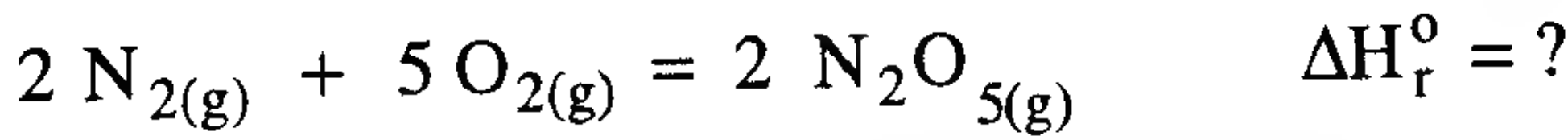
$$x = \frac{1.7 \times 1}{17} = 0.1 \text{ mol}$$

و تساوي حرارة احتراق 1.0 مول من (NH₃) - 292.4 KJ

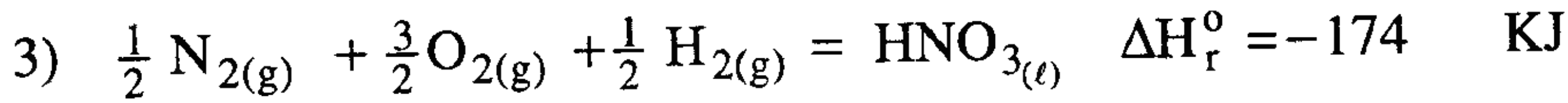
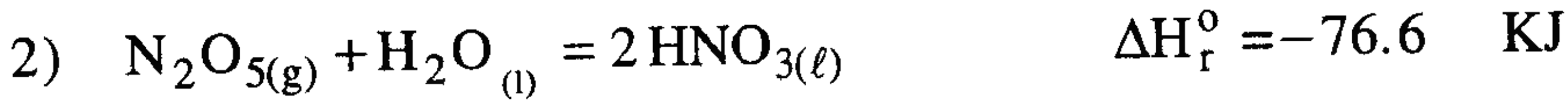
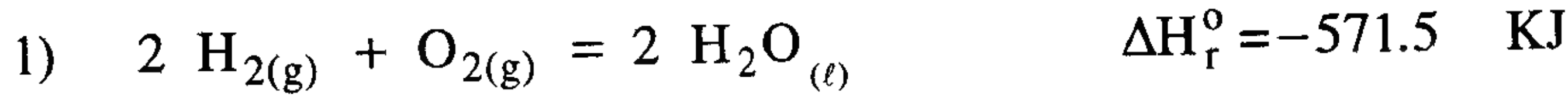
إذن حرارة احتراق 0.1 مول من (NH₃) y

$$y = \frac{(-292.4) \times (0.1)}{1} = -29.4 \text{ KJ / 0.1 mol}$$

31- احسب حرارة التفاعل التالي :

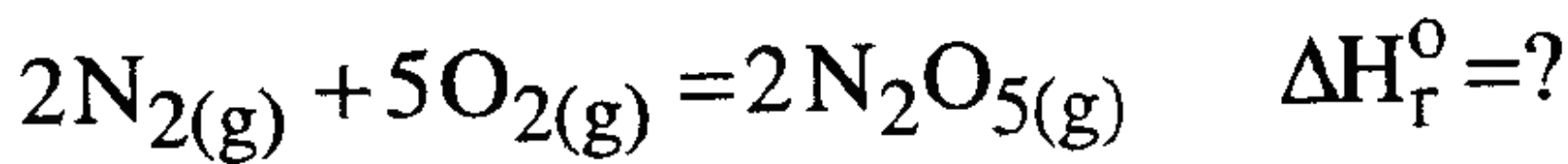
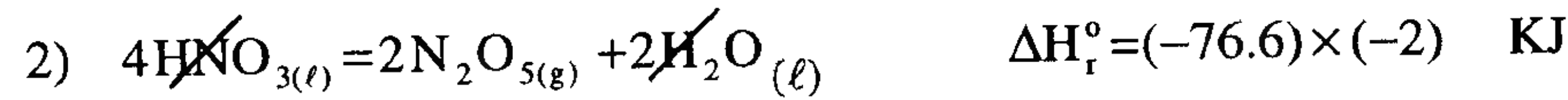
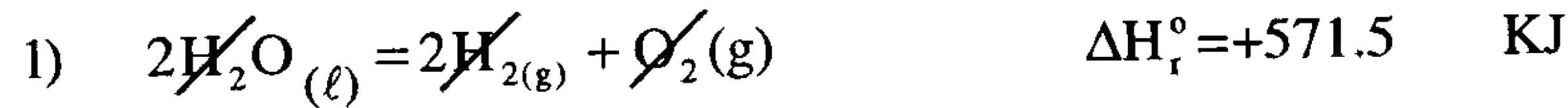


بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية وباستخدام طريقة هيس :



الحل :

لكي نحصل على المعادلة المطلوبة (معادلة تكوين N_2O_5) نلاحظ أنه يتوجب ضرب المعادلة الأولى بالعدد (-1) والثانية بالعدد (-2) والثالثة بالعدد (4) ومن ثم نعيد كتابة المعادلات الثلاثة بعد الإجراء كما يلي :



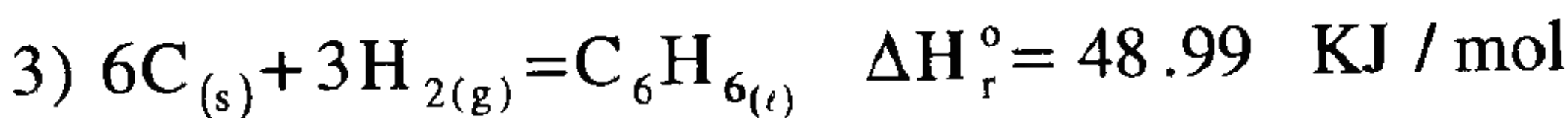
$$\Delta H_r^\circ = (571.5) + (-76.6)(-2) + (-174)(4)$$

$$= 571.5 + 153.2 - 696$$

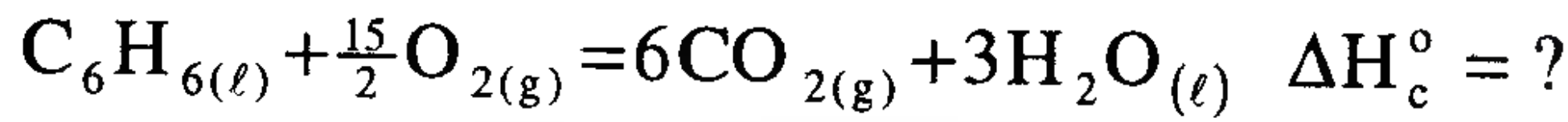
$$= +28.7 \text{ KJ}$$

32- تطبيقاً لقانون هيس احسب حرارة احتراق 184 جرام من البنزين السائل

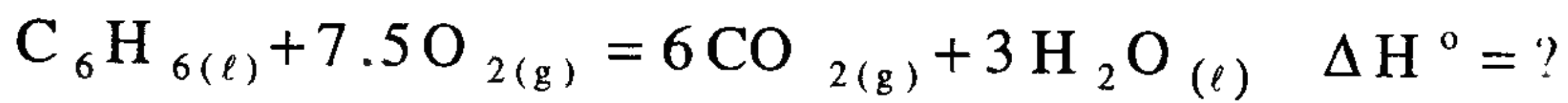
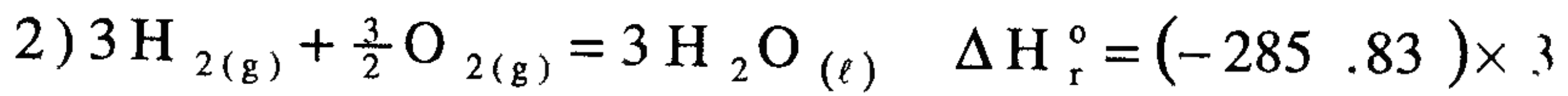
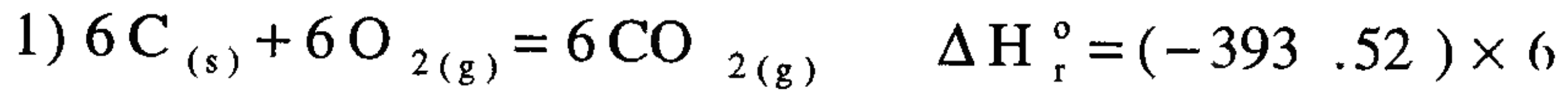
حتى تشكل $\text{CO}_{2(g)}$ و $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ بالاستفادة من المعادلات الترموكيميائية التالية :



الحل : نكتب أولاً معادلة احتراق البنزين :



بدقق في هذه المعادلة ونقارن مع المعادلات المعطاة فنجد أنه يلزم ضرب المعادلة الأولى بالعدد (6) والثانية بالعدد (3) والثالثة بالعدد (-1) ونعيد كتابة المعادلات كما يلي (منتبهين لتطبيق نفس الإجراء على الانتالبيات) .



$$\Delta H_c^\circ = (-393.52)(6) + (-285.83)(3) + (-48.99) \\ = -2361.12 - 857.49 - 48.99 = -3267.60 \text{ KJ / mol}$$

وهي حرارة احتراق 1.0 مول من البنزين، ولحساب حرارة احتراق 184 gm نجد:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{184}{78} = 2.36 \text{ mol}$$

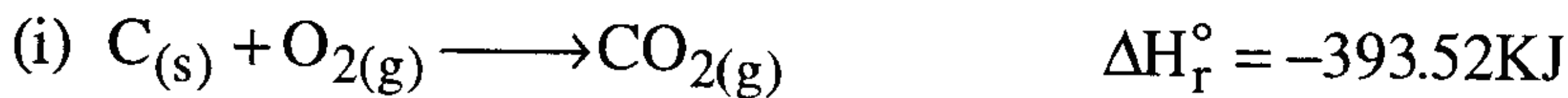
$$\Delta H_c^\circ = \left(-3267.60 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) (2.36 \text{ mol}) = -7711.54 \text{ KJ}$$

وهي حرارة احتراق 184 جرام من البنزين .

3.3- احسب الحرارة المتولدة (ΔH_r°) عن احتراق الكربون (C_s) إلى أول أكسيد

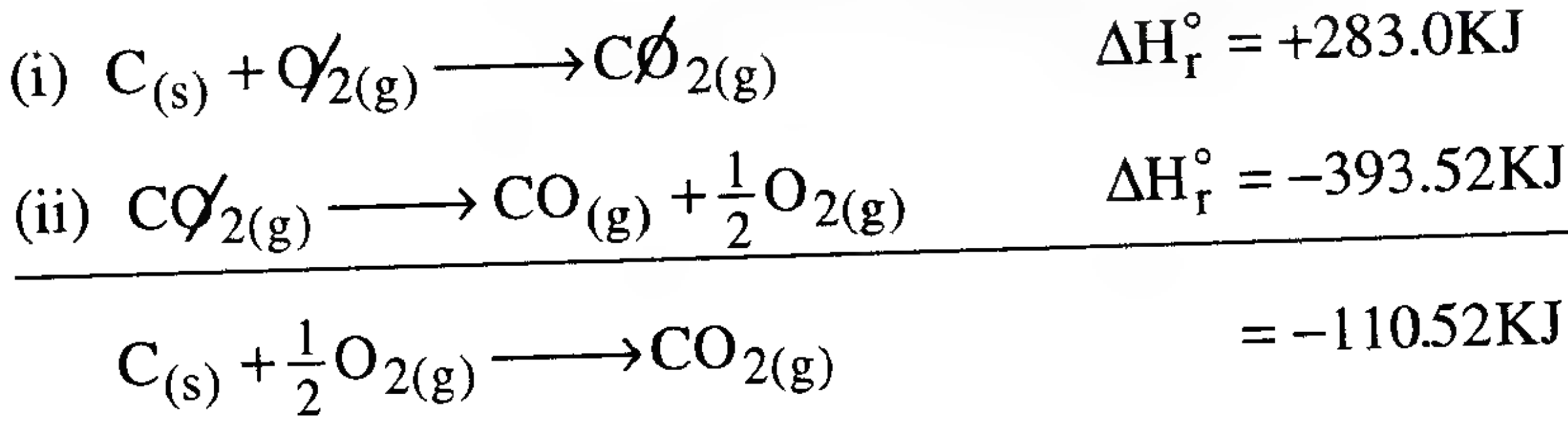
الكربون (CO_g)، بواسطة قانون هيس .

مستعيناً بالمعادلتين الآتيتين :



الحل :

بقلب المعادلة (ii) أو ضربها في (-1) وجمعها مع المعادلة (I) نحصل على :



ملاحظة

من المتعذر أن تقاس الحرارة المتولدة عن احتراق الكربون إلى أول أكسيد الكربون مباشرة (C → CO) لأن عملية الأكسدة لن تتوقف تماماً عند تكون أول أكسيد الكربون لأكسدة الأخير إلى ثاني أكسيد الكربون بسهولة أكبر من أكسدة الكربون ولكن يمكن قياس الحرارة المتولدة عن احتراق الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون وأيضاً الحرارة المتولدة عن احتراق أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون واستخدام قانون هيس كما هو مبين أعلاه . وهذه أحد النتائج المهمة لقانون هيس حيث يمكن جمع وطرح المعادلات الثيرموكيميائية للحصول على نتائج لا يمكن الحصول عليها معملياً .

34-أ) احسب انتالبية تفكك الرابطة (N-N) في مركب الهيدرازين (H₂N-NH₂) إذا علمت أن :

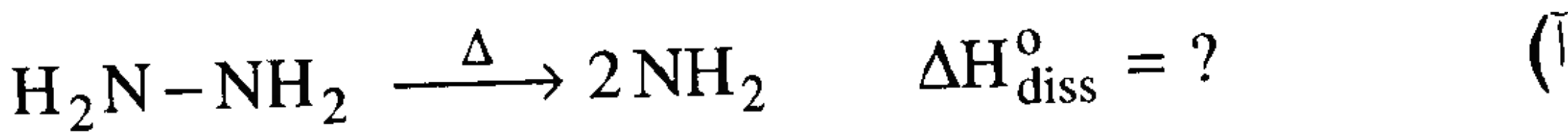
$$\Delta H_f^\circ(\text{NH}_2)_g = 196 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{H}_4)_g = 95.4 \text{ KJ/mol}$$

ب) إذا علمت أن انتالبية تفكك الرابطة من أجل 1.0 مول من النيتروجين الغاز

$$\Delta H_{\text{diss}}^\circ(\text{N}_2)_g = 945.3 \text{ KJ/mol} \quad \text{تساوي :}$$

علل سبب التباين في طاقة تفكك الرابطة بين ذرتي النيتروجين في مركب الهيدرازين وغاز النيتروجين ؟

الحل :



$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{diss}}^\circ &= 2\Delta H_f^\circ(\text{NH}_2) - \Delta H_f^\circ(\text{N}_2\text{H}_4) \\
 &= 2 \times 196 - 95.4 = 296.6 \text{ KJ/mol}
 \end{aligned}$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = 2\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2) = 296.6 \text{ KJ/mol} \quad (\text{ب})$$

$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ}(\text{N}_2) = 945.3 \text{ KJ/mol}$$

تتفكك رابطة واحدة (N-N) في مركب الهيدرازين بينما تتفكك ثلاثة روابط في مركب النيتروجين ($\text{N} \equiv \text{N}$) وهذا هو سبب التباين لأن طاقة تفكك الروابط تتناسب مع عددها .

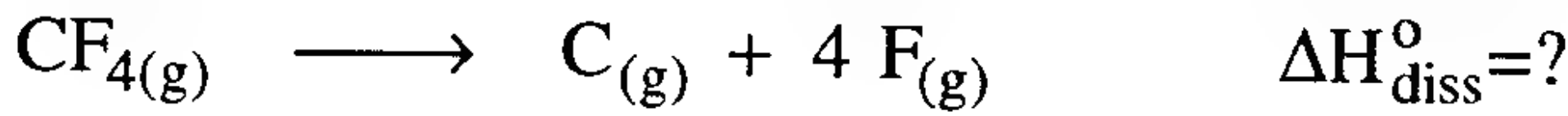
35- احسب متوسط طاقة تفكك الرابطة في مركب (CF_4) بالاستفادة من إنثالبيات تكوين الذرات التالية :

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{F})_g = 78.5 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_f^{\circ}(\text{C})_g = 716.7 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{CF}_4)_g = -925 \text{ KJ/mol}$$

الحل :

نكتب أولاً معادلة تفكك المركب CF_4 كما يلي على أساس تفكك كل الروابط :



$$\Delta H_{\text{diss}}^{\circ} = \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{prod.}) - \sum \Delta H_f^{\circ}(\text{react.})$$

$$= [4\Delta H_f^{\circ}(\text{F})_g + \Delta H_f^{\circ}(\text{C})_g] - [\Delta H_f^{\circ}(\text{CF}_4)_g]$$

$$= (4 \times 78.5 + 716.7) - (-925)$$

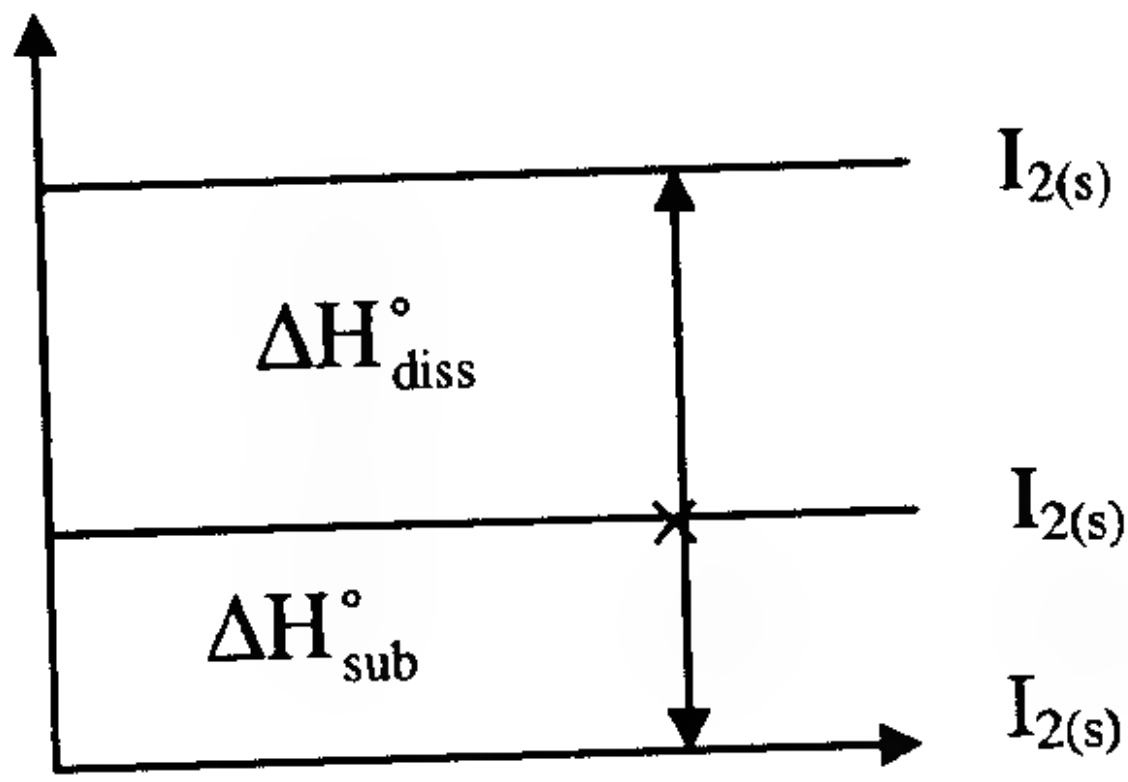
$$= 314 + 716.7 + 925 = 1955.7 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{\text{diss,avg}}^{\circ} = \frac{1955.7}{4} = 488.93 \text{ KJ}$$

36- أوجد انتالبية التصعيد (التسامي) لعنصر (فلز) اليود إذا علمت أن :



الحل : نرسم مخطط الطاقة لعملية تحول اليود الصلب $I_{2(s)}$ إلى يود غازي $I_{2(g)}$ (تصعيد) ومن ثم نفكك إلى ذرات يود غازية $I_{(g)}$ مع ملاحظة أن جزيء اليود يحوي ذرتين :



انتالبية تكوين ذرة يود $\frac{1}{2}$ انتالبية التفكك $\frac{1}{2}$ + انتالبية التصعيد

$$106.8 = \frac{1}{2}(152.6) + \frac{1}{2}\Delta H_{\text{sub}}^{\circ}$$

$$\frac{1}{2}\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = 106.8 - \frac{1}{2} \times 152.6$$

$$= 106.8 - 76.3 = 30.50 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^{\circ} = 2 \times 30.5 = 61 \text{ KJ / mol}$$

37- احسب إنتالبية تأين فلز (معدن) الصوديوم بوحدة (KJ/mol) مع العلم أن إنتالبية تأين ذرة الصوديوم تساوي (5.14 eV / atom) .

الحل :

$$\Delta H_{\text{ion}} = (5.14 \frac{\text{eV}}{\text{atom}}) \left(\frac{1.602 \times 10^{-22} \text{ KJ}}{1 \text{ eV}} \right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ atom}}{1 \text{ mol}} \right)$$

$$= \left(5.14 \frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right) \left(96.47 \frac{\text{KJ} \times \text{atom}}{\text{mol} \times \text{eV}} \right) = 495.6 \text{ KJ / mol}$$

- 38- تبلغ إنتالبية تأين (2 مول) من معدن الليثيوم (Li) (1040 KJ) .
احسب إنتالبية تأين ذرة من الليثيوم بوحدة إلكترون فولت (eV/atom) مع العلم أن :
(1 eV = 1.602 × 10⁻²² KJ) .

الحل :
$$\Delta H_{\text{ion}} = \frac{1040}{2} = 520 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{ion}} = \left(520 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1 \cancel{\text{mol}}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom}} \right) = 8.6379 \times 10^{-22} \frac{\text{KJ}}{\text{atom}}$$

$$\Delta H_{\text{ion}} = \left(8.6379 \times 10^{-22} \frac{\cancel{\text{KJ}}}{\text{atom}} \right) \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.602 \times 10^{-22} \cancel{\text{KJ}}} \right) = 5.39 \frac{\text{eV}}{\text{atom}}$$

- 39- احسب طاقة الشبكة البلورية لمركب يوديد الروبيديوم (RbI) مع العلم أن :

$$\Delta H_f^\circ = -328.4 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_{a,m} = +85.8 \text{ KJ/mol};$$

$$\Delta H_{a,n} = 106.8 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_{\text{ion}} = 403.0 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{ea}} = 295.3 \text{ KJ/mol}$$

الحل : إن تطبيق دورة بورن هابر على المركب RbI يؤدي إلى :

$$\sum \Delta H_i = 0$$

$$= -\Delta H_f + \Delta H_{a,m} + \Delta H_{a,n} + \Delta H_{\text{ion}} + (-\Delta H_{\text{ea}}) + \Delta H_{\text{xtal}} = 0$$

$$\Delta H_{\text{xtal}} = \Delta H_f - \Delta H_{a,m} - \Delta H_{a,n} - \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{ea}}$$

$$= -328.4 - 85.8 - 106.8 - 403.0 + 295.3 = -628.7 \text{ KJ/mol}$$

- 40- تساوي انتالبية تأين الكترول واحد للفضة (7.576 eV/atom)، وتساوي طاقة الشبكة

البلورية لمركب كلوريد الفضة AgCl ($\Delta H_{\text{xtal}} = -915.0 \text{ KJ/mol}$) .

(أ) احسب إنتالبية تصعيد فلز الفضة ($\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{a,m}}$) . استخرج مايلزم من معطيات من الجداول المنشورة .

(ب) احسب طاقة الشبكة البلورية لمركب فلوريد الفضة AgF ($\Delta H_f(\text{AgF})_{(s)} = -205 \text{ KJ/mol}$) بالاستفادة من المعطيات المنشورة في الجداول ومن طاقة تصعيد الفضة التي حسبته في (أ) .

الحل :

كما في المسألة السابقة نبحث عن المعلومات اللازمة، وبعد العودة للجداول نجد :

$$\Delta H_f(\text{AgCl}) = -127.07 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_{\text{a,n}} = 121.3 \text{ KJ/mol} \quad (\bar{A})$$
$$\Delta H_{\text{ea}} = 348.6 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_{\text{a,m}} = ?$$

$$-\Delta H_f^0 + \Delta H_{\text{sub}} + \Delta H_{\text{a,n}} - \Delta H_{\text{ea}} + \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{xtal}} = 0$$
$$+127.07 + \Delta H_{\text{sub}} + 121.3 - 348.6 + 731 - 915.6 = 0$$
$$\Delta H_{\text{sub}} = (915.6 + 348.6) - (731 + 121.3 + 127.07)$$
$$= 1264.2 - 979.37 = +284.83 \text{ KJ/mol} \approx 285 \text{ KJ/mol}$$

(ب) نحول أولاً إنتالبية التأين بوحدة (eV/atom) إلى (KJ/mol) (انظر المسألة رقم 37) .

$$\Delta H_{\text{ion}} = \left(7.576 \frac{\text{eV}}{\text{atom}} \right) \left(96.47 \frac{\text{KJ} \cdot \text{atom}}{\text{moleV}} \right) = 730.86 \text{ KJ/mol}$$

ثم نبحث في الجداول عن باقي المعطيات اللازمة فنجد :

$$\Delta H_f(\text{AgF})_s = -205 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_{\text{a,n}} = 78.5 ; \Delta H_{\text{ea}} = 327.9$$
$$\Delta H_{\text{xtal}} = + \Delta H_f - \Delta H_{\text{a,m}} - \Delta H_{\text{a,n}} - \Delta H_{\text{ion}} + \Delta H_{\text{ea}}$$
$$= -205 - 285 - 78.5 - 730.86 + 327.9 = -971.46 \text{ KJ/mol}$$

41- ماهي أنواع الطاقة المساهمة في الطاقة الداخلية للنظام ؟ ولماذا لا نستطيع أن نقيس أو نحسب الطاقة الداخلية E ؟ .

الحل :

يطلق اسم الطاقة الداخلية في التيرموديناميك على كل طاقات النظام، فهي عبارة عن محصلة كل الطاقات الحركية (KE) والكامنة (PE) للجسيمات، أي :

$$E_{\text{system}} = KE_{\text{sys.}} + PE_{\text{sys.}}$$

ولا يمكن عملياً معرفة المحصلة الكلية للطاقة، لأن كلاً من الطاقة الحركية والكامنة للنظام تتوقف على سرعة الجزيئات وقوى التجاذب الكائنة بينها، وهو مقدار غير قابل للقياس أو التحديد، من ثم فإننا لا نستطيع حسابه أو قياسه بل يمكن قياس الفرق بين الطاقة الداخلية للنظام عند حالتين : ابتدائية (initial) ونهائية (final) .

من أجل تحول تيرموديناميكي $\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}}$

من أجل تفاعل كيميائي $\Delta E = E_{(\text{prod})} - E_{(\text{react})}$

وتأخذ ΔE قيمة موجبة من أجل التحولات الماصة للحرارة، وقيم سالبة من أجل التحولات الطاردة للحرارة .

42- نظام محدد امتص كمية من الطاقة قدرها 500 J ونفذ الوسط المحيط على هذا النظام شغل بمقدار 200 J . ماهو تغير الطاقة الداخلية لهذا النظام . وهل التغير الكلي طارد للحرارة أم ماص للحرارة ؟ .

الحل :

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ &= (500 + 200) \text{ J} = 700 \text{ J}\end{aligned}$$

العملية كلها ماصة للحرارة، ونلاحظ ازدياد الطاقة الداخلية .

43- إن تغير الطاقة الداخلية من أجل تحول محدد يسلوي J -1250، خلال عملية التحول امتص النظام J 603 . ماهو مقدار الشغل معبراً عنه بال جول المنفذ من قبل النظام ؟

$$\begin{aligned}\Delta E &= q + w \\ -1250 &= 603 + w \\ w &= 1250 - 603 = -1853 \quad J\end{aligned}$$

44- ما هي وحدة الشغل $(P \Delta V)$ ، إذا عبرنا عن الضغط بوحدة (Pa) وعن الحجم بوحدة m^3 ؟

الحل :

$$P \Delta V = \left(\frac{N}{m^2}\right) \times m^3 = N.m = \text{joule}$$

45- إذا عبرنا عن الضغط بوحدة الجو (atm) وعن الحجم بوحدة اللتر، فإن $P \Delta V$ تملك وحدة $atm.liter$ ، أوجد كم جولاً يوافق $1 atm liter$ ؟ .

الحل :

$$R = 0.0821 \frac{atm.L}{mol.k} \approx 8.314 \frac{J}{mol}$$

$$x = \frac{8.314 \times 1}{0.0821} = 101.266 \quad J$$

46- كيف ترتبط كل من ΔH مع ΔE ؟

الحل :

$$H_1 = E_1 + P_1 V_1 \quad (1)$$

$$H_2 = E_2 + P_2 V_2 \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_2 - H_1 \\ &= E_2 - E_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 \\ &= \Delta E + P \Delta V \quad (P = \text{const}) \end{aligned}$$

47- إذا ترافق تفاعل كيميائي طارد للحرارة بتزايد في عدد المولات الغازية فأيهما أكبر ΔH أم ΔE ولماذا ؟ .

الحل :

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V = \Delta E + \Delta n_{\text{gas}} RT$$

$$-\Delta H = -\Delta E + \Delta n_{\text{gas}} RT$$

$$\Delta H = \Delta E - \Delta n_{\text{gas}} RT \Rightarrow \Delta E > \Delta H$$

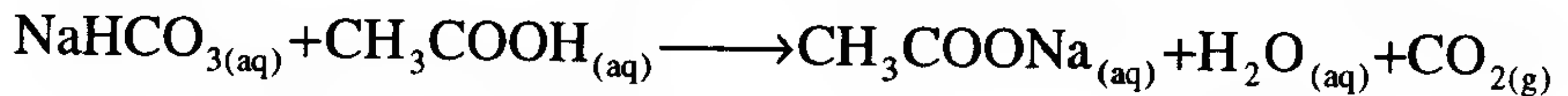
لأن النظام يطرد حرارة ويقوم بتنفيذ شغل .

48- ماهو الشغل المنجز بواسطة تفاعل كيميائي حصل داخل مسعر حراري ؟ .

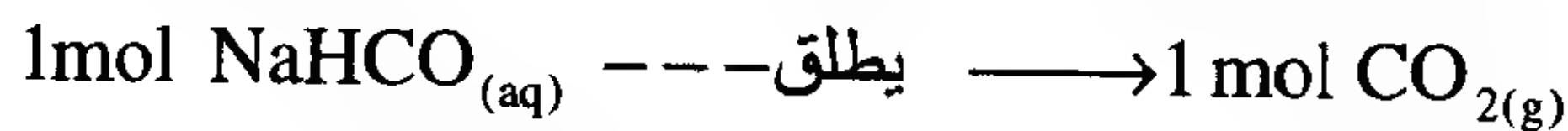
الحل :

صفر لأن الحجم ثابت .

49- ماهو الشغل المنفذ من قبل نظام عندما يتفاعل 1 مول من محلول مخفف من NaHCO_3 مع محلول مخفف من حمض الخليك CH_3COOH وفق ماييلي :



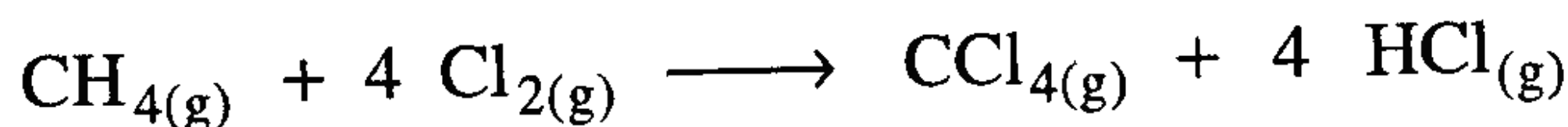
مع العلم أن التفاعل حصل عند درجة حرارة 25°C وضغط 1 atm .



$$PV=nRT \Rightarrow V=\frac{nRT}{P}=\frac{1 \times 0.0821 \times 298.15}{1 \text{ atm}}=24.48 \text{ liter}$$

$$w=-P\Delta V=-P(V_2-V_1)=-1 \text{ atm}(24.48-0)=-24.48 \text{ atm.liter}$$

50- إن إحدى طرق إنتاج رابع كلوريد الكربون CCl_4 تتم بمفاعلة غاز الميثان CH_4 مع غاز الكلور Cl_2 وينتج كذلك HCl حسب المعادلة :



1- احسب ΔH_r° أو ΔG_r° للتفاعل مستقيدا من المعطيات المدونة في الجدول أدناه .

2- احسب انتروبية التفاعل .

المركب	ΔH_f° KJ/mol	ΔG_f° KJ/mol
$\text{CH}_{4(g)}$	-74.81	-50.84
$\text{CCl}_{4(g)}$	-106.69	-64.22
$\text{HCl}_{(g)}$	-92.31	-95.30

الحل :

$$\Delta H_r^\circ = [(-92.31) \times 4 + (-106.69)] - [(-74.81) + 4 \times 0]$$

$$= (-369.24) - (106.64) + 74.81 = -401.12 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = [(-95.30) \times 4 + (-64.22)] - [(-50.84) + 0] = -394.58 \text{ KJ/mol}$$

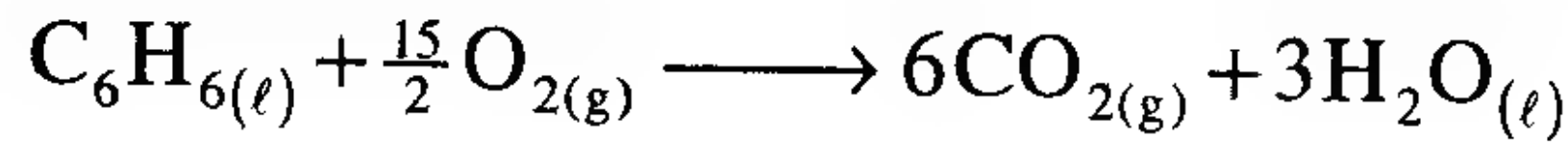
$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T \cdot \Delta S_r^\circ \Rightarrow \Delta S_r^\circ = \frac{\Delta H_r^\circ - \Delta G_r^\circ}{T}$$

$$\Delta S_r^\circ = \frac{(-401.12 \times 10^3) - (-394.58 \times 10^3)}{298} = -21.95 \text{ J/mol.K}$$

51- قيس حرارة احتراق البنزين C_6H_6 السائل في مسعر حراري فوجد أنها تساوي (-3263.9 KJ/mol) عند الدرجة 25°C والضغط 1 atm . احسب تغير الانتالبية لهذه العملية .

الحل :

الاحتراق في مسعر حراري يتم عند حجم ثابت ومن ثم فإن:
 $(\Delta E = -3263.9 \text{ KJ / mol})$ ويتوجب أن نكتب معادلة الإحتراق كما يلي :



$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{\text{gas}} \cdot R T$$

$$\Delta n_{\text{gas}} = (6 - 7.5) = -1.5 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \Delta H &= -3263.9 \times 10^3 (\text{J}) + (-1.5)(8.314)(298)(\text{J}) \\ &= -3267.62 \times 10^3 \text{ J} = -3267.62 \text{ KJ} \end{aligned}$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الحرارية

1- ماهي قيمة تغير الانتالبية ΔH° لتعديل هيدرو كسيد الليثيوم المخفف بواسطة

حمض الهيدروكلوريك المخفف HCl_{aq} وفق التفاعل التالي :

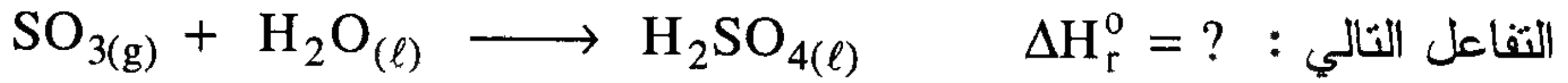


إذا علمت أن :

- 1) $\text{Li}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{LiOH}_{(\text{s})} \quad \Delta H_1^\circ = -487.0 \text{ KJ}$
- 2) $\text{Li}_{(\text{s})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{LiCl}_{(\text{s})} \quad \Delta H_2^\circ = -407.5 \text{ KJ}$
- 3) $\text{LiOH}_{(\text{s})} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{LiOH}_{(\text{aq})} \quad \Delta H_3^\circ = -19.2 \text{ KJ}$
- 4) $\text{HCl}_{(\text{g})} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{HCl}_{(\text{aq})} \quad \Delta H_4^\circ = -77.0 \text{ KJ}$
- 5) $\text{LiCl}_{(\text{s})} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{LiCl}_{(\text{aq})} \quad \Delta H_5^\circ = -36.0 \text{ KJ}$
- 6) $\frac{1}{2}\text{H}_{2(\text{g})} + \frac{1}{2}\text{Cl}_{2(\text{g})} \longrightarrow \text{HCl}_{(\text{g})} \quad \Delta H_6^\circ = -92.3 \text{ KJ}$
- 7) $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \quad \Delta H_7^\circ = 285.83 \text{ KJ}$

ج : $\Delta H^\circ = -54 \text{ KJ}$

2- أوجد قيمة ΔH_r° لتفاعل ثالث أكسيد الكبريت ليتشكل حمض الكبريتيك وفق



إذا علمت أن :

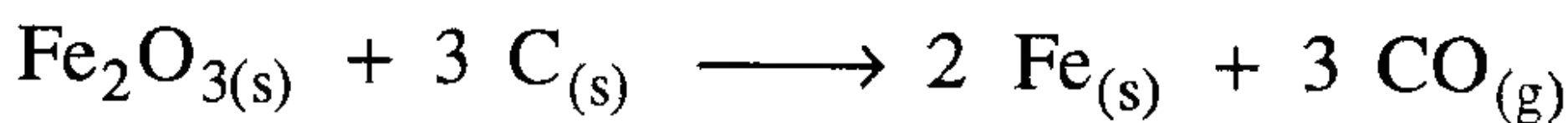
$$\Delta H_f^\circ(\text{SO}_3)_\text{g} = -395.2 \text{ KJ} ; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_\ell = -286 \text{ KJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{SO}_4)_\ell = -811.32 \text{ KJ}$$

ج : $\Delta H_r^\circ = -130.12 \text{ KJ}$

3- يختزل أكسيد الحديد $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{s})}$ إلى حديد معدني بتأثير الكربون الساخن جداً.

ما هي قيمة ΔH_r° من أجل التفاعل التالي بوحدة KJ .



ج : $\Delta H_r^\circ = 490.7 \text{ KJ}$

4- استنتج انتالبية التكوين القياسية للجلوكوز $C_6H_{12}O_{6(s)}$ ، إذا علمت أن حرارة احتراق 1 مول من الجلوكوز تساوي 2820 KJ/mol - وأن

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g = -393.52 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -286 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ = -1257.12 \text{ KJ/mol} \quad \text{ج :}$$

5- يعتبر حمض البالمتيك (النخيل) $C_{16}H_{32}O_2$ ، من المواد النموذجية لتحضير الدهون والزيوت .

(آ) اكتب المعادلة التيرموكيميائية لاحتراق 1 مول من هذا المركب بشكل تام و إنتاج $\text{CO}_2(g)$ و $\text{H}_2\text{O}(l)$ علماً أن حرارة احتراق 1 مول من هذا المركب تساوي 2380 KJ/mol .

(ب) استخدم حرارة احتراق حمض البالمتيك لحساب انتالبية تكوينه القياسية إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2)_g = -393.52 \text{ KJ/mol} , \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O})_l = -286 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ = -8492.32 \text{ KJ/mol} \quad \text{ج :}$$

6- وضعت كمية من الميثانول مقدارها 3.2 gm داخل حجرة احتراق المسعر الحراري، مع كمية من الأوكسجين بلغ ضغطها 10 atm ، وملئ الفراغ

بين حجرة الاحتراق وجدار وعاء المسعر بكمية من الماء قدرها (300 gm)

عند الدرجة 25°C . صعد المزيج بتيار كهربائي وقيست درجة الحرارة

بعد انتهاء التفاعل بشكل كامل فوجد أن درجة حرارة الماء تساوي 32.2°C ،

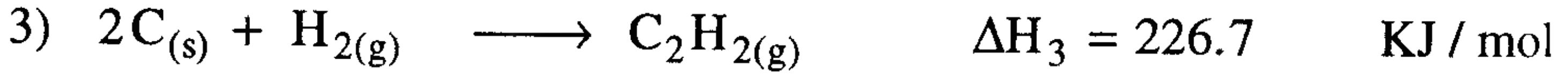
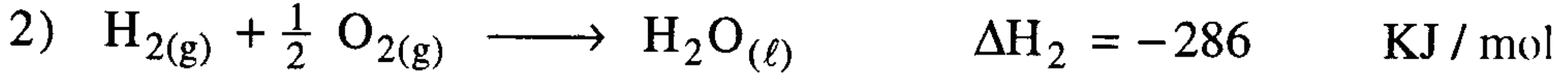
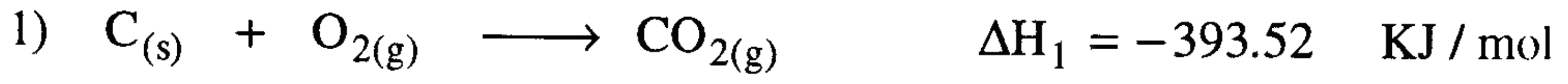
فإذا علمت أن وزن حجرة الاحتراق (2100 gm) وسعتها الحرارية

0.46 J/gm.k . احسب كمية الحرارة المرافقة لاحتراق 1 مول من الميثانول ؟

$$\Delta H_r^\circ = 160 \text{ KJ/mol} \quad \text{ج :}$$

7- استخدم قانون هيس لحساب حرارة احتراق 1 مول من غاز الاستيلين

$(C_2H_2)_g$ عند الدرجة $25^\circ C$ ليشكل $CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(l)}$ علماً أن :



ج : $\Delta H_r^\circ = -1299.74 \text{ KJ/mol}$

8- ميز بين ΔH_r° و ΔH_f° وكذلك بين ΔH_r° و ΔH_f° .

9- احسب ΔH_r° لتفاعل هدرجة الاستيلين C_2H_2 بالهيدروجين ليشكل الايثان

C_2H_6 . إذا علمت $\Delta H_f^\circ(C_2H_6)g = -84.68 \text{ KJ / mol}$ ،

$\Delta H_f^\circ(C_2H_2)g = -226.7 \text{ KJ / mol}$

ج : $\Delta H_r^\circ = -311.4 \text{ KJ / mol}$

10- احسب ΔH_r° المرافقه لاحتراق 1.0 مول من البنزين $C_6H_{6(lq)}$ ليشكل

$CO_{2(g)}$ و $H_2O_{(liq)}$ إذا علمت:

$\Delta H_f^\circ(C_6H_6)_l = 48.99 \text{ KJ / mol}$; $\Delta H_f^\circ(CO_2)_g = -393.52 \text{ KJ / mol}$

$\Delta H_f^\circ(H_2O)_l = -285.83 \text{ KJ / mol}$

ج : $\Delta H_r^\circ = -3268 \text{ KJ / mol}$

11- أيهما يطرد كمية من الحرارة أكبر، حرق واحد جرام من الايثيلين

$(C_2H_4)_g$ ، أم حرق واحد جرام من الاستيلين $(C_2H_2)_g$ ، بفرض أن المواد

المتفاعلة والنواتجة تتواجد عند الحالة القياسية $25^\circ C$.

ج : $\Delta H_r^\circ(C_2H_4)_g > \Delta H_r^\circ(C_2H_2)_g$

12- إن الانتالبية القياسية لحرق 1 مول من الاسيتون السائل $C_3H_6O_{(liq)}$ بوجود كمية فائضة من الأكسجين تساوي (-1787.8 KJ) منتجاً $H_2O_{(l)}$ ، $CO_{2(g)}$ أوجد انتالبية التكوين القياسية للاسيتون إذا علمت أن:

$$\Delta H_f^0(H_2O)_l = -286 \text{ KJ/mol} ; \Delta H_f^0(CO_2)_g = -393.5 \text{ KJ/mol}$$

ج : $\Delta H_f^0 = -250.7 \text{ KJ/mol}$

13- احسب طاقة تفكك الرابطة NO عند الدرجة $25^\circ C$. لماذا يجب أن تكون المواد الداخلة والنااتجة في الحالة الغازية حتى نتمكن من حساب طاقة التفكك للرابطة ؟

ج : $\Delta H_{diss} = 631.55 \text{ KJ/mol}$

14- من المعلوم أن حرارة التشكل (التكوين) القياسية لذرة الهيدروجين $\Delta H_f^0(\text{atom})$ تساوي نصف طاقة تفكك جزيئة الهيدروجين $(H_2)_g$ ، في حين نرى أن طاقة التشكل القياسية لذرة اليود $\Delta H_f^0(I)_g$ لا تساوي نصف طاقة تفكك جزيئة اليود $(I_2)_g$ علل ذلك .

15- احسب الانتالبية القياسية لتفاعل تفكك 1 مول من الاسيتيلين $C_2H_{2(g)}$ إلى $C_{(s)}$ و $H_{2(g)}$ ، ما قيمة الانتالبية القياسية إذا كان الهيدروجين الناتج ذرات بدلاً من جزيئات ؟ .

ج : $\Delta H_r^0 = 1) -226.7 \text{ KJ} ; 2) 209.3 \text{ KJ/mol}$

16- حددت حرارة احتراق 1 مول من الاوكتان العادي السائل $C_8H_{18(l)}$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ وبوجود كمية فائضة من الأكسجين في

16- حددت حرارة احتراق 1 مول من الاوكتان العادي السائل $C_8H_{18(l)}$ عند درجة حرارة $25^\circ C$ وبوجود كمية فائضة من الاكسجين في المسعر الحراري فكانت $(-5459.52 \text{ KJ/mol})$. احسب انتالبية التفاعل القياسية ΔH_f° من أجل حرق 1 مول من الاوكتان العادي .

$$\Delta H_f^\circ = -5470.68 \text{ KJ/mol} \quad \text{ج :}$$

17- احسب حرارة التكوين القياسية (ΔH_f°) للأوكتان السائل $C_8H_{18(l)}$ من حرارة احتراقه لتكوين $(H_2O)_l$, $(CO_2)_g$ إذا كانت

$$\Delta H_f^\circ (H_2O)_l = -285.83 \text{ KJ/mol}, \Delta H_f^\circ (CO_2)_g = -393.52 \text{ KJ/mol}$$

$$\text{ج} = -249.95 \text{ KJ}$$

18- يؤدي حرق (0.2 مول) من H_2 مع (0.2 مول) من الأكسجين لإنتاج H_2O السائل في مسعر حراري عند درجة حرارة $25^\circ C$ إلى رفع درجة حرارة الجهاز بمقدار $(0.88^\circ C)$ وعندما يتم حرق (0.01 مول) من مادة التولوين (C_7H_8) في هذا المسعر ترتفع درجة الحرارة بمقدار $(0.615^\circ C)$.

احسب ΔE لهذا التفاعل إذا علمت أن :

$$\Delta H_f^\circ (H_2O)_l = -285.83 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta E = -3945 \text{ KJ/mol} \quad \text{ج :}$$

الفصل الحادي عشر

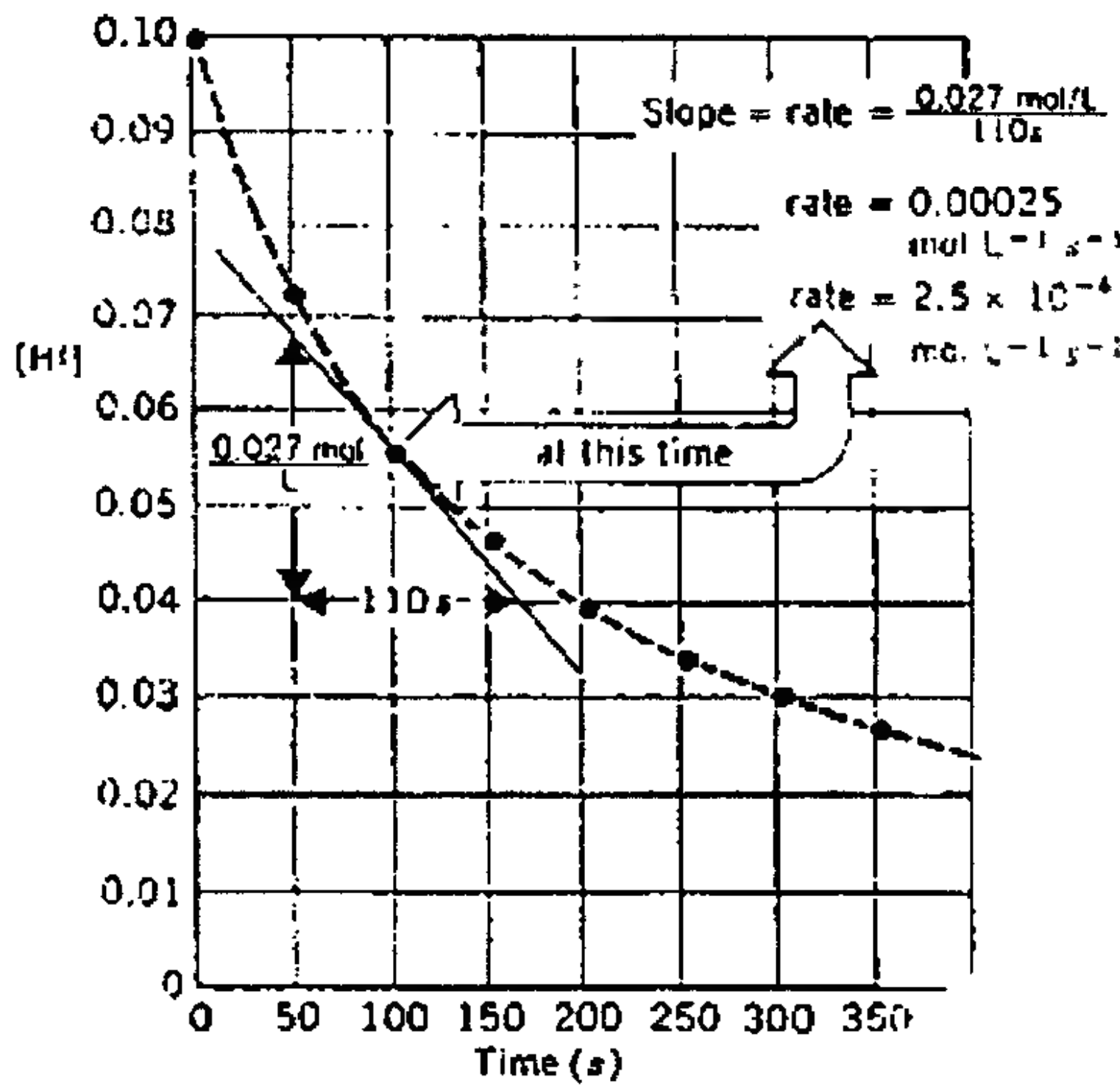
الكيمياء الحركية

سرعة التفاعلات الكيميائية

Chemical kinetics - Rate of reactions

إن دراسة حركية التفاعلات الكيميائية وحساب سرعتها تقدم لنا الكثير من التفاصيل حول كيفية حدوث التفاعل ، والطرق التي يسلكها بدءاً من المواد الأولية المتفاعلة حتى المواد النهائية الناتجة ، وهذا يساعد الكيميائيين والمهندسين كثيراً في التحكم بجريان التفاعل مما يؤمن أعلى مردود وأكثر اقتصادية .

1 - سرعة التفاعل (Reaction rate) : إن سرعة التفاعل تعتمد على خمسة



عوامل أساسية هي :

- 1- طبيعة المتفاعلات .
- 2- إمكانية تقابل المتفاعلات مع بعضها (التصادم) .
- 3- تركيز المتفاعلات .
- 4- درجة حرارة التفاعل .
- 5- وجود وسيط في التفاعل

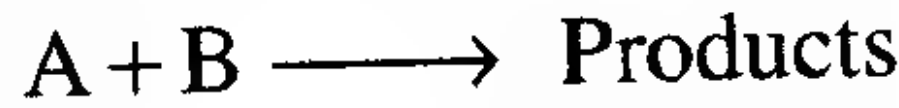
الشكل (11-1) : يعبر برحير Π 1 مع الرمز وحساب سرعه التفاعل.

وتعتمد سرعة التفاعلات غير المتجانسة بشكل كبير على سطح التماس بين الأطوار أما سرعة التفاعلات المتجانسة فتعتمد على تركيز المتفاعلات . تحسب سرعة التفاعل بقياس تغير تركيز إحدى مواد المتفاعلات أو النواتج مع الزمن وتقاس بوحدة (mol / L.S) أو (mol L⁻¹.S⁻¹) .

يوضح الشكل (1-11) تغير تركيز HI بدلالة الزمن في التفاعل $2 \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$ إن ميل المماس في كل نقطة يعطي سرعة التفاعل وهكذا نجد أن سرعة التفاعل تتناقص مع تقدم التفاعل .

2- قوانين سرعة التفاعل : Rate laws

تتناسب سرعة التفاعل (r) طردياً مع ناتج ضرب تركيز المواد المتفاعلة أو الناتجة مرفوعة لأس ما ، ومن أجل تفاعل من الشكل التالي نجد :



$$r = - \frac{d[\text{A}]}{dt} \approx [\text{A}]^\ell [\text{B}]^m \dots\dots\dots (1)$$

$$r = - \frac{d[\text{A}]}{dt} = k [\text{A}]^\ell [\text{B}]^m \dots\dots\dots (2)$$

تدل إشارة (-) التي تسبق $d[\text{A}]$ على اختفاء المادة A مثلاً ، كما تدل إشارة (+) على تشكل المادة .

[A] تعبر عن تركيز المادة A مقاساً عند الزمن t (بوحدة مول / لتر) .

[B] تعبر عن تركيز المادة B مقاساً عند الزمن t (بوحدة مول / لتر) .

ℓ, m هي أعداد موجبة تدل على المرتبة (order) التي يساهم فيها المركب في التفاعل .

k ثابت تناسب ويدعى ثابت سرعة التفاعل (rate constant) وتتعلق قيمته

بدرجة الحرارة فقط ولا تتعلق بالتركيز ووحداته زمن⁻¹ .

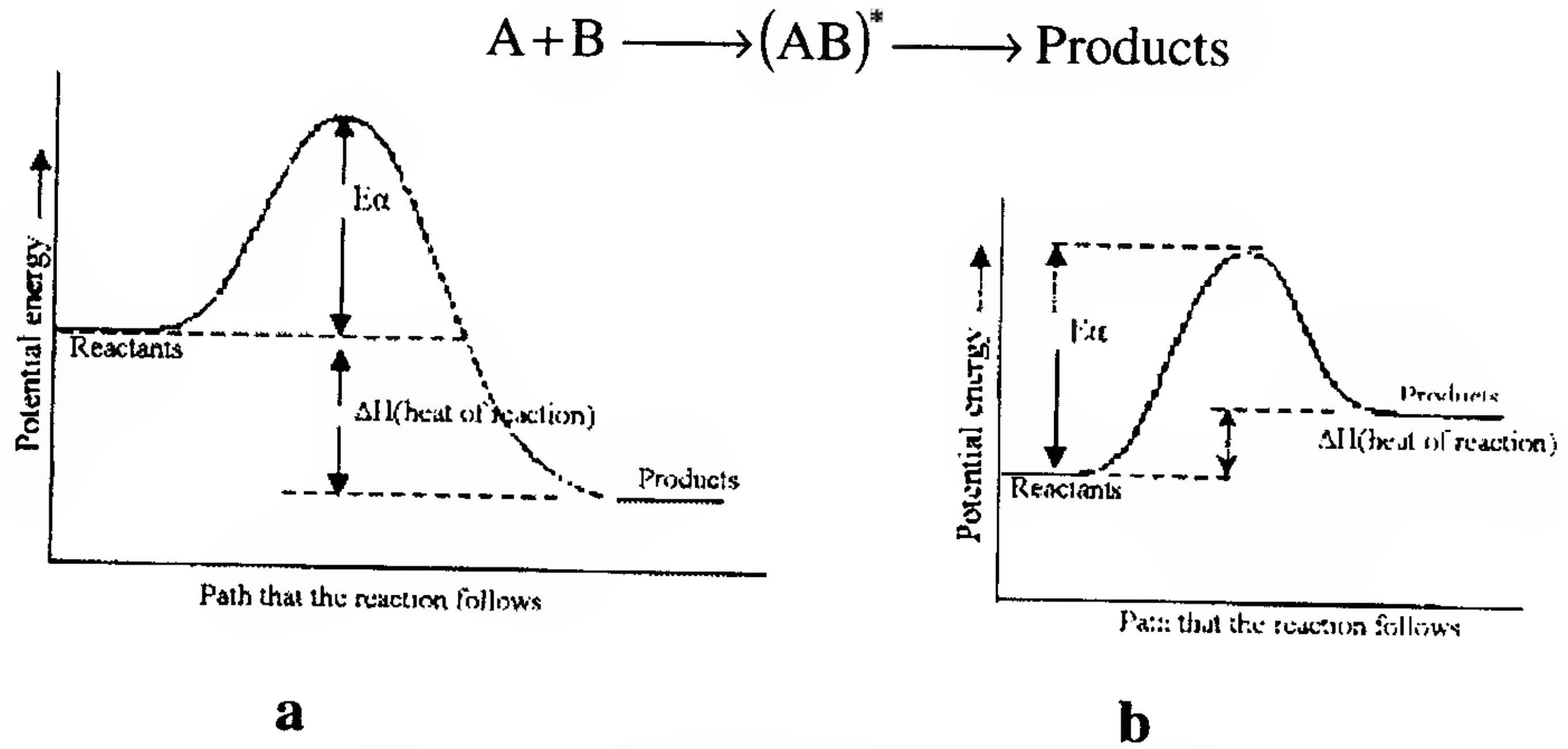
وتحسب مرتبة التفاعل الكلية n كما يلي :

$$n = \ell + m \dots\dots\dots (3)$$

هذا وتتحدد مساهمة كل مركب في مرتبة التفاعل الكلية بالقياس التجريبي وذلك بدراسة أثر تغير التركيز على سرعة التفاعل .

3- نظرية التصادم : Collision theory

إن سرعة التفاعل تعتمد على عدد التصادمات الفعالة في الثانية والتي تكون عادة صغيرة جداً بالمقارنة مع العدد الكلي للتصادمات التي تحدث ، وإن السبب في ذلك ناجم عن ضرورة توجه الجزيئات بوضع ما في الفراغ ليكون ملائماً للتصادم، بالإضافة إلى ضرورة امتلاك الجزيء لحد أدنى من الطاقة يدعى طاقة التنشيط E_a . بارتفاع درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية ، وإن جزءاً كبيراً من الجزيئات المتفاعلة تكتسب هذه الطاقة اللازمة ولذلك يصبح عدد التصادمات الفعالة أكبر ويغدو التفاعل أكثر سرعة . إن طاقة التنشيط E_a تبدو كحاجز طاقة في مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل وتكون حرارة التفاعل ΔH هي الفرق بين الطاقة الكامنة للمتفاعلات والنواتج كما يوضح ذلك الشكل (2-11) . وعند أعلى قيمة لحاجز الطاقة يتكون معقد منشط $(AB)^*$ يكون قادراً على التحول إلى النواتج إذا كان يمتلك الكمية الكافية من الطاقة التي تزيد قليلاً عن كمية حاجز الطاقة E_a .



الشكل (2-11): مخطط الطاقة الكامنة للتفاعل .

(a) تفاعل طارد للحرارة . (b) تفاعل ماص للحرارة

4- العلاقة بين التركيز والزمن : Concentration and time

تحدد قوانين سرعة التفاعلات العلاقة بين التركيز الابتدائي لمادة متفاعلة $[A]_0$ أو لمادتين متفاعلتين $[A]_0$ و $[B]_0$ ، والزمن t ، وثابت السرعة k ، وزمن نصف عمر المادة المتفاعلة $t_{1/2}$.

آ- تفاعلات المرتبة الأولى : (First order Reactions)

نموذج التفاعل : $A \longrightarrow \text{Products}$

$$\text{معادلة السرعة : (4) } r = - \frac{d[A]}{dt} = k [A]^1 \dots\dots\dots$$

ونرتبها بالشكل التفاضلي التالي :

$$- \frac{d[A]}{[A]} = k \cdot dt \dots\dots\dots (5)$$

وبتكامل المعادلة (5) بين حدي التكامل $([A], [A]_0)$ و $(t, 0)$ نجد :

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} \dots\dots\dots (6)$$

$$= \frac{2.303}{t} \left(\log \frac{[A]_0}{[A]} \right) \quad \text{حيث :}$$

$[A]_0$ = التركيز الابتدائي للمادة المتفاعلة A . المول لكل لتر

$[A]$ = تركيز المادة A عند الزمن t (أي ما يتبقى منها) .

يمكن إعادة كتابة المعادلة (6) بالشكلين التاليين :

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \dots\dots\dots (7)$$

$$\ln [A] = \ln [A]_0 - k \cdot t \dots\dots\dots (8)$$

وتبين هاتان المعادلتان أن تركيز المادة A يتناقص أسياً مع الزمن ويوضح ذلك الشكل (11-1) ، كما أن رسم $\ln [A]$ مع t يعطي خط مستقيم .

نعرف : زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (Half - life time) أو نصف التفاعل

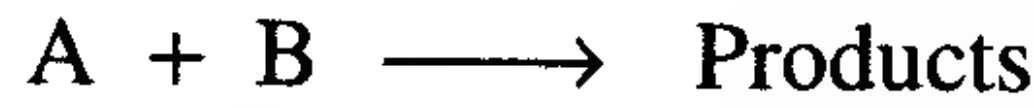
$t_{1/2}$ ، بأنه الزمن اللازم لتفاعل (أو اختفاء) نصف كمية المادة الابتدائية ، وعليه يكون :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{\frac{[A]_0}{2}} = \frac{1}{k} \ln 2 = \frac{0.693}{k} \dots\dots\dots (9)$$

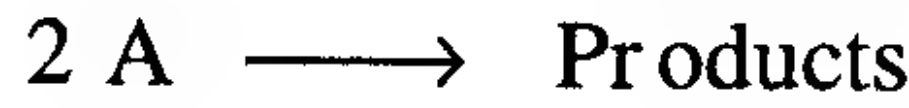
ويلاحظ من المعادلة (9) أن $t_{1/2}$ يتعلق بثابت السرعة فقط وليس له علاقة بالتركيز الابتدائي.

ب- تفاعلات المرتبة الثانية : (Second - order reactions)

تشمل هذه الفئة من التفاعلات تفاعل مادتين مع بعضهما وسنعتد الحالة المبسطة عندما يكون تركيز المادة A مساوياً لتركيز المادة B وإن أمثالهما متساوية وتساوي الواحد .



نموذج التفاعل :



معادلة السرعة :

$$r = - \frac{d[A]}{dt} = - \frac{d[B]}{dt} = k \cdot [A]^1 \cdot [B]^1 \dots\dots\dots (10)$$

ونرتبها بالشكل التفاضلي التالي :

$$- \frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^2 \Rightarrow - \frac{d[A]}{[A]^2} = k \cdot dt \dots\dots\dots (11)$$

وبتكامل المعادلة (11) بين حدي التكامل $([A], [A]_0)$ و $(t, 0)$ نجد :

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] \dots\dots\dots (12)$$

أما زمن نصف عمر المادة المتفاعلة فيحسب كما يلي :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} - \frac{1}{[A]_0} \right] \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \dots\dots\dots (13)$$

ويلاحظ هنا أن زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (أو زمن نصف التفاعل) يتناسب عكساً مع تركيز المادة الابتدائي $[A]_0$ ومع ثابت السرعة k . إن وحدات k هي $(L \cdot mol^{-1} \cdot sec^{-1})$ وذلك عندما يقاس التركيز بوحدة (مول/لتر) والزمن بالثانية .

يتوجب الملاحظة أنه في التفاعلات السريعة تكون قيمة k كبيرة و $t_{1/2}$ صغيرة (سواءً كان التفاعل مرتبة أولى أم ثانية) .

5- تحديد مرتبة التفاعل :

يمكن ذلك بطرق عديدة ، نذكر منها :

1- امتحان (تجريب) المعادلة الحركية : ويتم ذلك بتعويض المعطيات الحركية التي نحصل عليها بالتجربة في المعادلة الحركية ذات المرتبة المتوقعة فإذا حصلنا على قيم متقاربة جداً لثابت السرعة قلنا إن مرتبة التفاعل تطابق المرتبة التي تحققها المعادلة الحركية .

2 - بالرسم البياني : إن رسم $\ln[A]$ مع t يعطي خطاً مستقيماً إذا كانت مرتبة التفاعل هي الأولى، كما وإن رسم $\frac{1}{[A]}$ مع t يعطي خطاً مستقيماً إذا كان التفاعل من المرتبة الثانية .

3 - طريقة زمن نصف عمر المادة :

$$n = 1 + \frac{\ln(t''_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln([A]_0'/[A]_0'')} \dots\dots\dots (14)$$

حيث $t_{1/2}$ زمن نصف التفاعل للمادة A ذات التركيز الابتدائي $[A]_0$ و

$t_{1/2}''$ زمن نصف التفاعل لنفس المادة A ذات التركيز الابتدائي $[A]_0''$

4- طريقة قانون السرعة التفاضلي :

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^n \Rightarrow n = \frac{\ln(r'/r'')}{\ln([A]'/[A]'')} \dots\dots\dots (15)$$

حيث r' سرعة التفاعل للمادة A عند التركيز $[A]'$ و

r'' سرعة التفاعل لنفس المادة A عند التركيز $[A]''$.

6- تحديد طاقة التنشيط : تربط معادلة أرهينوس (Arrhenius) بين طاقة

التنشيط الظاهرية E_a وثابت سرعة التفاعل ودرجة الحرارة بالمعادلة الشهيرة التالية :

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \dots\dots\dots (16)$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \dots\dots\dots (17)$$

حيث :

A = ثابت تناسب ويدعى عامل التردد (Frequency factor) .

R = ثابت الغازات العام ($R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{k}$) .

T = درجة الحرارة (كلفن) .

تمكننا المعادلة (16) من حساب طاقة التنشيط E_a لتفاعل ما بعد قياس عدة قيم للثابت k عند درجات حرارة مختلفة ، وبرسم $\ln k$ مع $\frac{1}{T}$ نحصل على مستقيم

ميله يساوي $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ ، كما تمكننا المعادلة (16) من قياس ثابت السرعة (k_2) عند درجة حرارة أخرى (T_2) فيما إذا عرفنا قيمة هذا الثابت (k_1) عند درجة حرارة ابتدائية (T_1) . حيث يمكن إعادة كتابة المعادلة بالشكل :

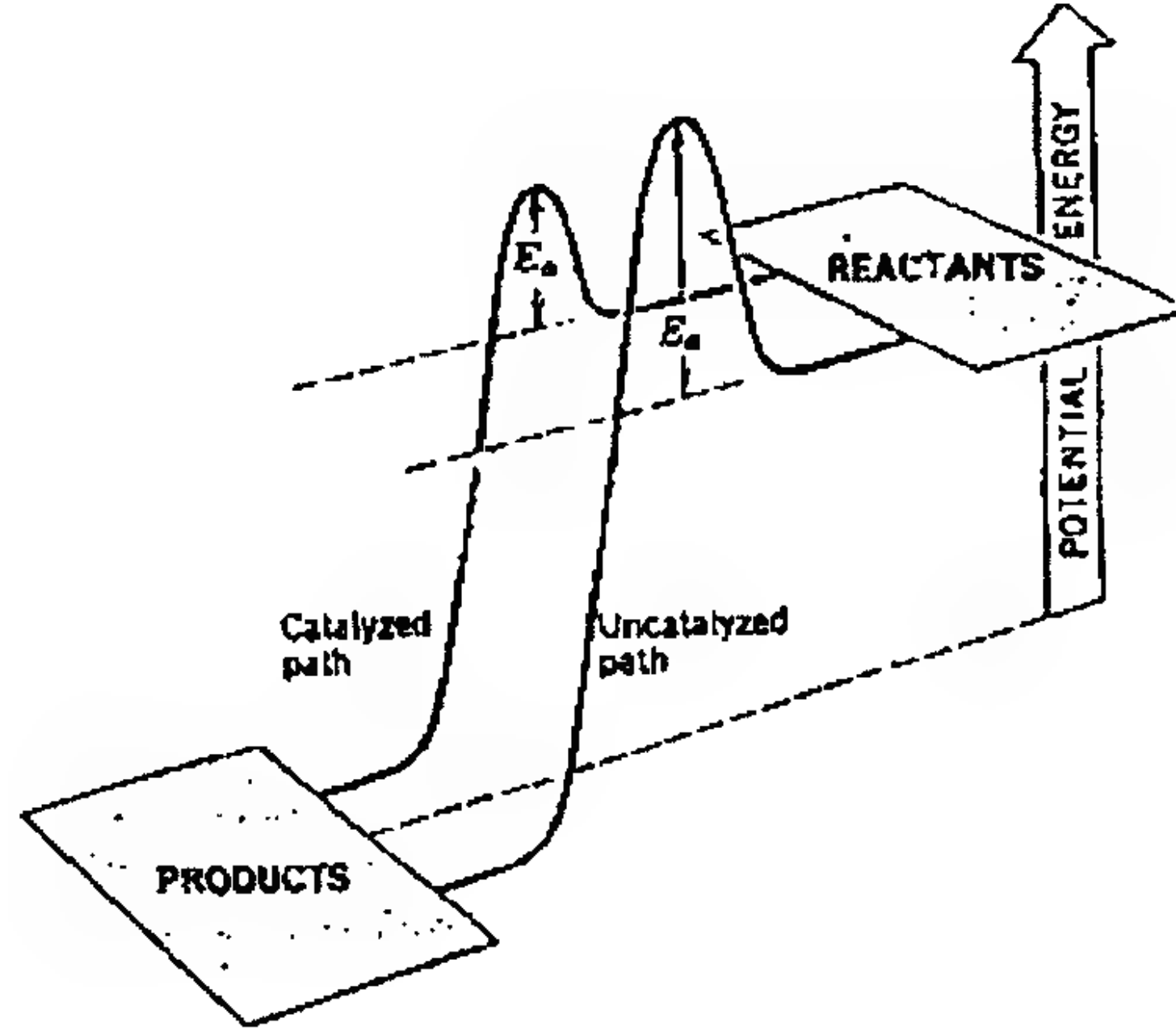
$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = -\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \dots\dots\dots (18)$$

7 - آلية التفاعل (Reaction mechanism) : إن المراحل التي يمر بها التفاعل العنصري بدءاً من المادة الأولية وانتهاءً بالنواتج تدعى آلية التفاعل ، وبما أن المركبات الوسيطة التي تتكون عبر هذه المراحل لا يمكن كشفها ، فإن آلية التفاعل تبقى مجرد افتراض نظري ولكن يمكن البرهان عليها من خلال حساب قانون السرعة نظرياً ومن مطابقته مع قانون السرعة المحدد تجريبياً ومن الآلية المفترضة . إذا كان التفاعل يمر بعدة مراحل متتابعة ، فإن أبطأ هذه المراحل هي التي تحدد قيمة سرعة التفاعل الكلية (الإجمالية) .

8- تفاعلات الجذور الحرّة (Free Radical Reactions) : إن الجسيمات ذات الإلكترونات الفردية تميل لأن تكون شديدة الفعالية بسبب بنيتها التي تميل بشدة لمزاوجة الإلكترون الفردي بالارتباط مع جسيم آخر يحوي إلكترون فردي كذلك وتكون رابطة مستقرة . تتكون الجذور الحرّة بعد تقديم طاقة على شكل حرارة أو ضوء لجسيمات المادة (جزيئات) حيث تزداد طاقة اهتزازها فتبلغ حدها الأقصى بلى تتجاوزه بقليل فتقطع الرابطة في الجزيء وينتج جذرين يحمل كل منهما إلكترونات منفرداً . إن التفاعلات التي تتم وفق آلية الجذور الحرّة تكون في العادة سريعة جداً وذات طبيعة سلسلية (chain reactions) ، وتكون بعض التفاعلات السلسلية متفرعة (متشعبة) ، كما أن بعضها الآخر ينتج جذوراً حرّة أكثر مما يلزم للاستهلاك في التفاعل ولذلك تدعى تفاعلات انفجارية .

9- الوسيط (catalyst) : الوسيط عبارة عن مادة تضاف إلى التفاعل فتزيد من سرعته (وساطة إيجابية) دون أن تستهلك ونميز منها : الوسائط المتجانسة : وهي التي يكون للوسيط فيها نفس طور المواد المتفاعلة (وسيط حمضي H^+ والمتفاعلات سائلة) ، وهي تقدم طريقاً آخر للتفاعل عبر مراحل انتقالية ذات طاقة تنشيط أقل مما للتفاعل بدون وسيط . ونميز أيضاً الوسائط غير المتجانسة : وهي التي يكون فيها الوسيط في طور يختلف عن طور المواد المتفاعلة (وسيط صلب - مواد متفاعلة غازية أو سائلة) وهي تقدم طريقاً آخر

للتفاعل ذي طاقة تنشيط أقل مما للتفاعل بدون وسيط ، وهي تملك سطحاً كبيراً
تمتاز* المتفاعلات عليه وبذلك فهي تخضع لتفاعل وفق طريق يختلف عن التفاعل
اللاوسيطي الشكل (3-11) .



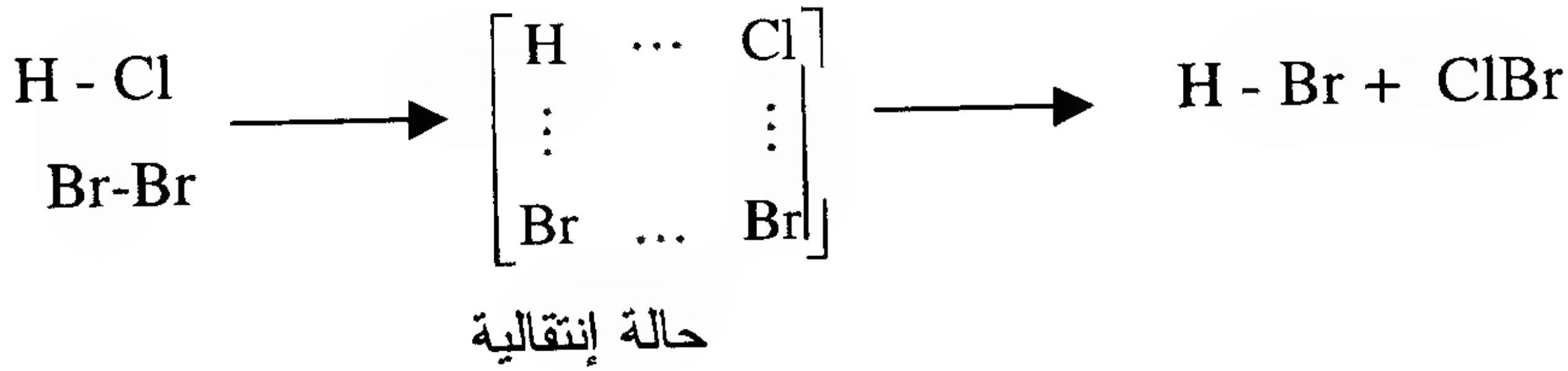
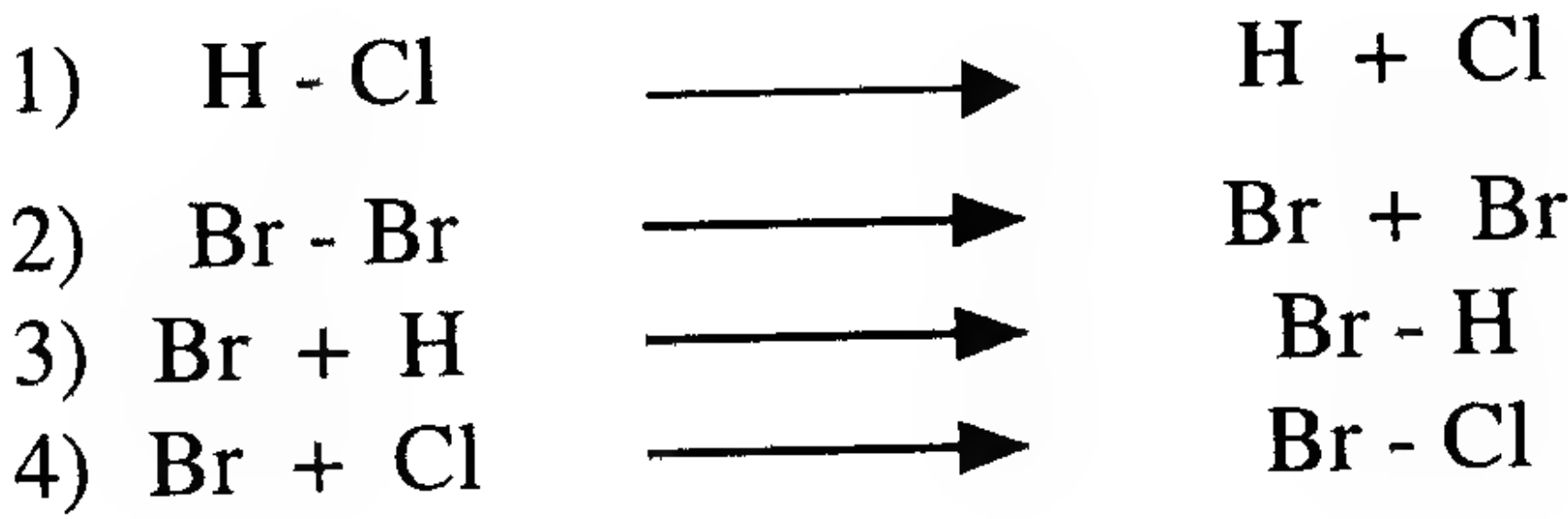
الشكل (3-11): تأثير الوسيط على التفاعل : يقدم الوسيط طريقاً آخر للتفاعل ذو طاقة تنشيط أقل من
الطريق الذي يسلكه نفس التفاعل بدون وسيط.

* الامتزاز (adsorption) هو ظاهرة ارتباط الجزيئات على المراكز الفعالة (active centres)
التي يحويها الجسم الماز (adsorbate) .

مسائل محلولة في الكيمياء الحركية

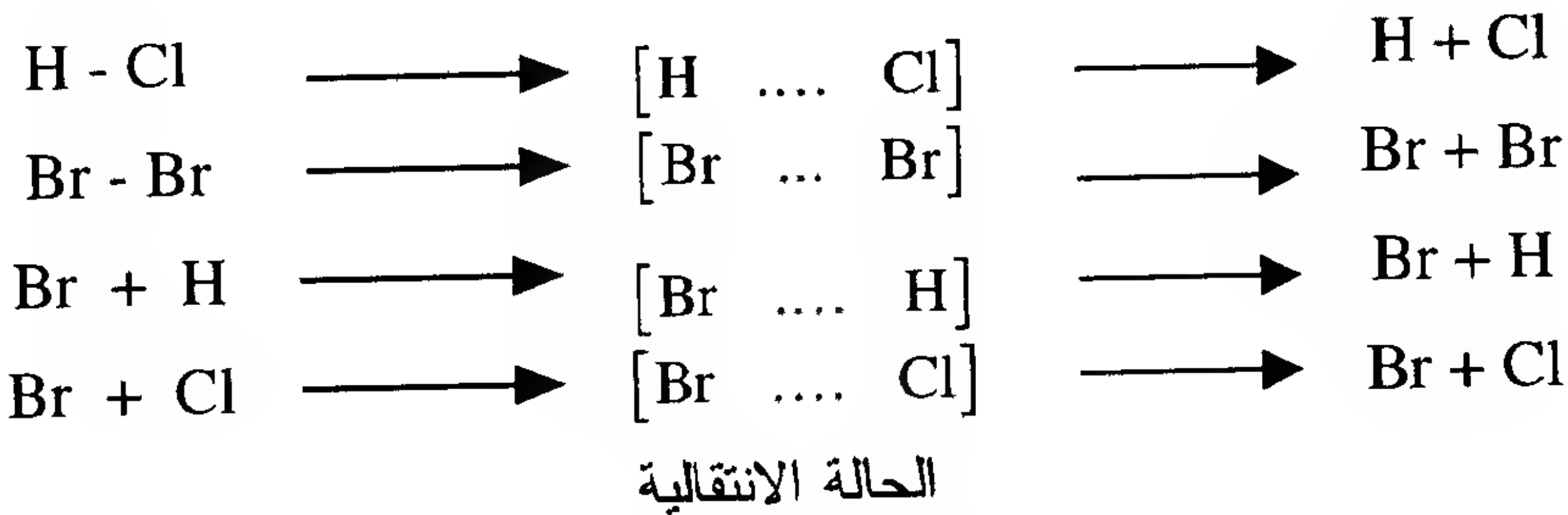
1- اكتب بعض التفاعلات الأولية التي يمكن أن تتم عندما يتفاعل كلور الهيدروجين مع البروم ليشكل بروميد الهيدروجين وكلوريد البروم . وذلك بفرض أن التصادم يتم بين مركزين أو أربعة مراكز .

الحل :



2- من أجل كل معادلة أولية في التمرين السابق اقترح الحالة الانتقالية الممكنة .

الحل :



3- إن تفكك ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 إلى أول أكسيد النيتروجين وأكسجين

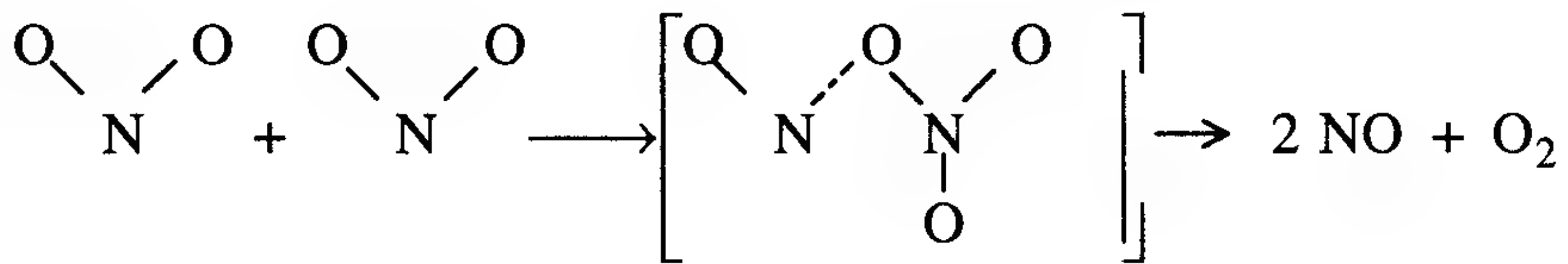
يمكن تفسيره على أساس معادلة أولية واحدة : $2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$

(a) كم مركزاً ذرياً يجب أن يتصادما معاً لكي يحدث التفكك (مع العلم أن NO_2 جزيئ غير خطي).

(b) اكتب المخطط المحتمل للحالة الانتقالية .

الحل :

(a) ثلاثة مراكز ذرية .



4- ملئ إناء حجمه 1.0 L بغاز N_2O_4 عند ضغط 1.0 atm . ما هو الحجم الكلي للغازات بعد تفكك نصف كمية N_2O_4 عند الضغط 1.0 atm إلى NO_2 ؟
ثم ما هو الحجم الكلي للغازات إذا كانت نسبة التفكك 75% إلى NO_2 ؟

الحل :

		N_2O_4	\longrightarrow	2NO_2	
	النسبة المئوية للتفكك	$P_{\text{N}_2\text{O}_4} \text{ atm.}$		$P_{\text{NO}_2} \text{ atm}$	$P_{\text{tot}} \cdot \text{atm.}$
	0	1.0		0	1.0 atm
a)	% 50	0.5		1.0 atm	1.5 atm
b)	% 75	0.25		1.50 atm	1.75 atm

(a) الحجم الكلي للغازات عند ضغط 1.0 atm :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad T = \text{const.}$$

$$(1.50 \text{ atm}) \times (1.0 \text{ L}) = (1.0 \text{ atm}) \times V_2$$

$$V_2 = \frac{1.5}{1.0} = 1.50 \text{ L}$$

(b) الحجم الكلي للغازات عند الضغط 1.0 atm :

$$P_1 V_1 = P_3 V_3$$
$$(1.75 \text{ atm.}) \times (1.0 \text{ L}) = (1.0 \text{ atm.}) \times V_3$$
$$V_3 = \frac{1.75}{1.0} = 1.75 \text{ L}$$

5- اشرح ببعض التفصيل طريقة لتحديد سرعة التفاعل لكل من المعادلات التالية (وإذا كان لا توجد طريقة بسيطة اشرح ذلك ؟) .

- a) $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{KOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{KCl}$
- b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I} + \text{HOH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HI}$
- c) $2\text{NO} + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{NOCl}$ (all are gases)
- d) $\text{NaOH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{HOH}$

الحل :

(a) بالنسبة للتفاعل الأول (a) يمكن حساب سرعة التفاعل الكيميائي وفقاً للتعريف الأساسي وهي دراسة تغير تركيز إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو إحدى المواد الناتجة عن التفاعل بدلالة الزمن . ولدراسة سرعة التفاعل يكفي دراسة تغير التركيز لواحدة من المواد وبالنسبة للتفاعل الأول يمكن دراسة تغير تركيز KOH بدلالة الزمن وذلك بمعانيته بمحلول حمضي معلوم العيارية .

(b) بالنسبة للتفاعل الثاني (b) يمكن حساب سرعة التفاعل بدراسة تغير تركيز HI بدلالة الزمن وذلك بدراسة تغير كمية اليود المتحررة مع الزمن بعد مفاعلة HI الناتج بمادة ثيوكبريتات $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ومن ثم نعاير اليود المتحرر باستخدام محلول عياري من ثيوكبريتات الصوديوم $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ بوجود النشاء كدليل .

(c) بالنسبة للمعادلة (c) يمكن حساب سرعة التفاعل من دراسة تغير الضغط الكلي بدلالة الزمن ، حيث إن هذا التفاعل يرافقه تناقص في الضغط الكلي مع الزمن .

(d) بالنسبة للمعادلة الرابعة (d) فليس هناك طريقة بسيطة لدراسة سرعة التفاعل .

6- بين العوامل المؤثرة في سرعة التفاعل. وأياً منها مستخدم في كل مما يلي :
أ) مسحوق الزنك يتفاعل بسرعة أكبر مع حمض الكبريتيك من قطعة زنك كبيرة مساوية له بالوزن .

ب) الصوديوم يتفاعل بسرعة أكبر مع الماء منه مع الحديد .
ج) أيهما أكثر خطورة أن تلقي عود ثقاب مشتعل في صفيحة بنزين مفرغة حديثاً أم في صفيحة بنزين ممتلئة ؟ .
د) تحترق الأغصان المشتعلة بسرعة في يوم ريحي منه في يوم ساكن .

الحل :

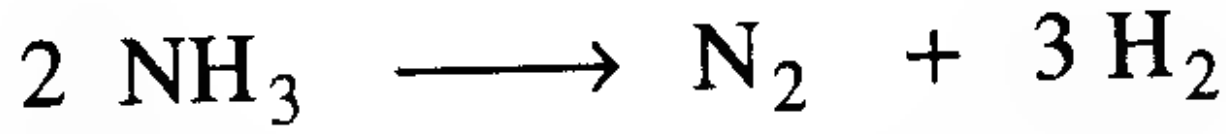
أ) يعود ذلك إلى أن سطح التماس بين المسحوق وحمض الكبريتيك أكبر بكثير من سطح التماس المتاح بين الحمض وقطعة الزنك .
ب) جهد الاختزال للصوديوم أكبر من جهد الاختزال للحديد . لذلك فإن الصوديوم يزيح الهيدروجين من الماء بشكل أسرع من الحديد .
ج) ان الأكثر خطورة هو إلقاء عود ثقاب مشتعل في صفيحة مفرغة حديثاً لأن الأبخرة الموجودة تكون أكثر قابلية للاشتعال من السائل .
د) السبب في ذلك يعود إلى استبدال CO_2 بالأكسجين .

7- التفاعل ذو طاقة التنشيط العالية يتم بسرعة أكبر عندما ترتفع درجة الحرارة. أعط سببين لذلك .

الحل :

1) إن ارتفاع درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة الطاقة الحركية ومن ثم يزداد عدد التصادمات بين الجزيئات في وحدة الزمن . 2) يزداد عدد الجزيئات المالكة للحد الأدنى من الطاقة اللازمة لتكوين المعقد المنشط ، الأمر الذي يسمح للجزيئات بتجاوز حد الطاقة والانتقال بسهولة إلى المواد الناتجة عن التفاعل .

8- في تفاعل تفكك الأمونيا NH_3 إلى N_2 و H_2 التالي :



(آ) اكتب علاقة السرعة الوسطية لتناقص تركيز الأمونيا والسرعة الوسطية

لزيادة الهيدروجين والنيتروجين .

(ب) بين العلاقة بين هذه السرع الثلاث .

الحل : (آ)

$$\begin{array}{ccccccc} 2 NH_3 & \longrightarrow & N_2 & + & 3 H_2 & & \\ =0 & C^0 & 0 & & 0 & & \\ =\infty & (C^0 - 2C) & C & & 3C & & \end{array}$$

$$= -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[NH_3]}{dt} = k [NH_3]^2 = -\frac{1}{2} \frac{d(C^0 - 2C)}{dt} = \frac{2 dC}{2 dt} = \frac{dC}{dt}$$

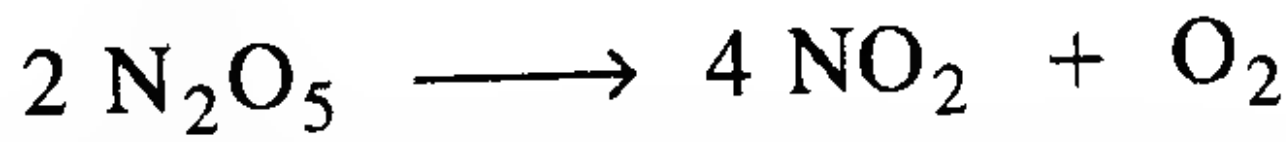
$$r = \frac{d[N_2]}{dt} = k [N_2] = \frac{dC}{dt}$$

$$r = \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt} = k [H_2] = \frac{1}{3} \frac{d(3C)}{dt} = \frac{3dC}{3dt} = \frac{dC}{dt}$$

$$\therefore \frac{-d(C^0 - 2C)}{2 dt} = \frac{dC}{dt} = \frac{d(3C)}{3 dt}$$

$$-\frac{1}{2} \frac{d[NH_3]}{dt} = \frac{d[N_2]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[H_2]}{dt}$$

9- تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $r = k[N_2O_5]$ احسب ثابت سرعة تفكك خامس أكسيد النيتروجين :



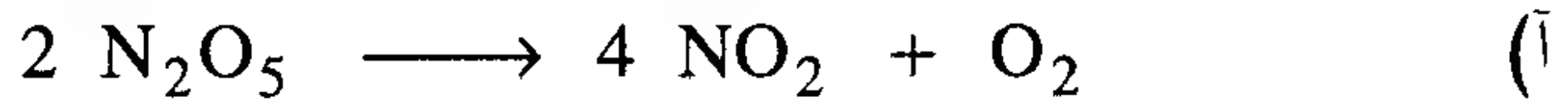
(آ) من أجل محلول تركيزه (0.040 M) إذا كانت السرعة الآنية تساوي $1.4 \times 10^{-6} \text{ mole L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(ب) تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة $r = k[NO_2]^2$ ، احسب ثابت السرعة k

من أجل تفكك ثاني أكسيد النيتروجين : $2 \text{NO}_2 \longrightarrow 2 \text{NO} + \text{O}_2$
من أجل محلول تركيزه (0.040 M) إذا كانت السرعة تساوي
 $3.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

(ج) لماذا ترتبط سرعة التفاعل في الحالة الثانية بمربع التركيز في حين أنها
في الحالة الأولى لا تخضع للتربيع ؟ .

الحل :



$$r = k [\text{N}_2\text{O}_5]$$

$$1.4 \times 10^{-6} = k [0.04] \Rightarrow k = \frac{1.4 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{0.04 \text{ mol/L}} = 3.5 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$r = k [\text{NO}_2]^2 \quad (\text{ب})$$

$$3 \times 10^{-13} = k [0.04]^2 \Rightarrow k = \frac{3.0 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}}{[0.04 \text{ mol/L}]^2} \\ = 0.1875 \times 10^{-9} \text{ L/mol} \cdot \text{sec}$$

(ج) تفاعل تفكك NO_2 من المرتبة الثانية في حين أن تفاعل تفكك N_2O_5 من
المرتبة الأولى .

10- ادرس تفاعل تفكك الماء الأكسجيني بروكسيد الهيدروجين (تفاعل من المرتبة
الأولى) إلى ماء وأكسجين .

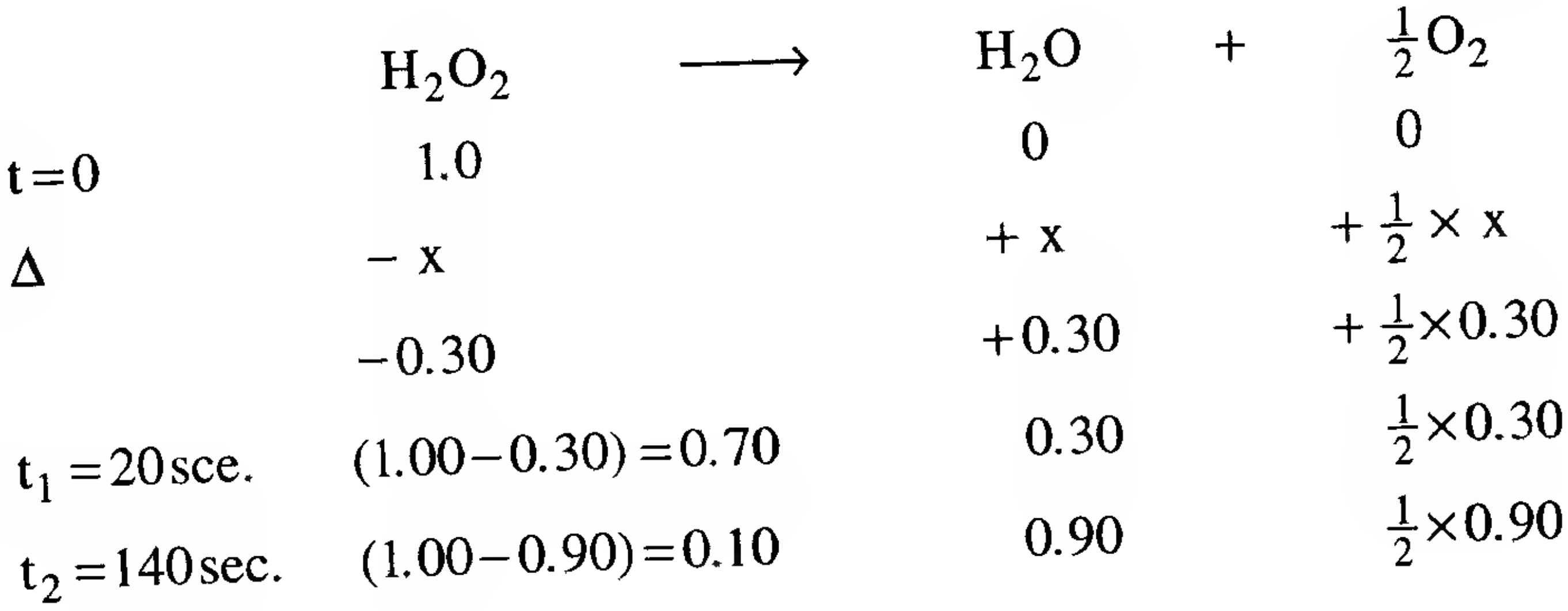
(أ) - اكتب ووازن معادلة هذا التفاعل .

(ب) - لنفرض أنك قادر على متابعة تفكك H_2O_2 عند درجة حرارة معينة بمتابعة
زيادة تركيز $[\text{O}_2]$ بدلالة الزمن وجمعت المعطيات التالية :

$t, \text{ sec}$	$[\text{O}_2] \text{ mol/L}$
20	0.15
140	0.45

احسب $\Delta[O_2]/\Delta t$ و $\Delta[H_2O]/\Delta t$ و $\Delta[H_2O_2]/\Delta t$ من أجل المجال 20 ثانية حتى 140 ثانية .

الحل :

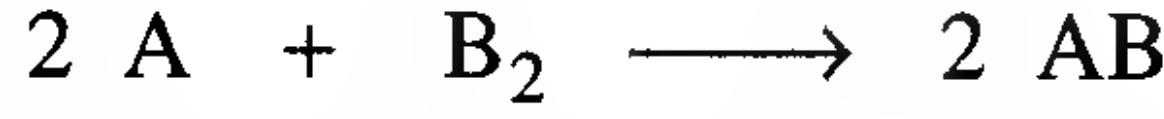


$$\begin{aligned}
 -\frac{\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} &= \frac{\Delta[H_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\frac{1}{2}\Delta t} \\
 -\frac{\Delta(0.10 - 0.70)}{140 - 20} &= \frac{\Delta(0.90 - 0.30)}{(140 - 20)} = \frac{2(0.45 - 0.15)}{(140 - 20)} \\
 \frac{0.6}{120} &= \frac{0.6}{120} = \frac{2 \times 0.30}{120} \\
 5 \times 10^{-3} & \quad 5 \times 10^{-3} \quad 5 \times 10^{-3}
 \end{aligned}$$

11- في التفاعل العام التالي : $2 A + B_2 \longrightarrow 2 AB$ والمعطيات التجريبية التالية . اكتب معادلة سرعة التفاعل الأكثر احتمالاً.

التجربة	[A]	[B ₂]	rate , mol L ⁻¹ .s ⁻¹
1	0.50	0.5	1.6×10^{-4}
2	0.5	1.00	3.2×10^{-4}
3	1.00	1.00	3.2×10^{-4}

الحل :



نلاحظ أنه لدى مضاعفة تركيز B_2 فإن السرعة تتضاعف ، وبمضاعفة تركيز A فإن السرعة لا تتغير وينتج عن ذلك أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى B_2 وصفر بالنسبة إلى A ويمكن برهان ذلك بحساب ثابت السرعة من العلاقة :

$$r = k \cdot [A]^{\ell} \cdot [B_2]^m$$

$$k_1 = \frac{r}{[A]^{\ell} [B_2]^m} = \frac{1.6 \times 10^{-4}}{[0.5]^0 [0.5]^1} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{r}{[A]^{\ell} [B_2]^m} = \frac{3.2 \times 10^{-4}}{[0.5]^0 [1.0]^1} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{r}{[A]^{\ell} [B_2]^m} = \frac{3.2 \times 10^{-4}}{[1.0]^0 [1.0]^1} = 3.2 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$$

$$\therefore r = k \cdot [A]^0 \cdot [B_2]^1 = k \cdot [B_2]^1$$

تفاعل من المرتبة صفر بالنسبة للمركب A ومن المرتبة (1) بالنسبة للمركب $[B_2]$ والمرتبة الكلية للتفاعل هي الأولى .

12-تفاعل أكسيد النيتروجين NO مع الهيدروجين H_2 فنتج عنه N_2 و H_2O وفقاً للتفاعل التالي :



ادرس المعطيات التالية ، ومن ثم اكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً .

التجربة	$[NO] \text{ mol / L}$	$[H_2] \text{ mol / L}$	rate , $\text{mol . L}^{-1} \text{ sec}^{-1}$
1	0.20	0.20	3.20×10^{-3}
2	0.40	0.20	12.8×10^{-2}
3	0.20	0.40	6.40×10^{-3}

الحل :

لدى مضاعفة تركيز H_2 فإن السرعة تتضاعف ولدى مضاعفة تركيز NO فإن السرعة تزداد بمقدار أربعة أمثالها .

∴ واضح أن التفاعل من المرتبة الأولى بالنسبة إلى H_2 ومن المرتبة الثانية بالنسبة إلى NO .

$$\frac{r}{[NO]^{n_1} [H_2]^{n_2}} = \frac{I}{[0.2]^{n_1} [0.2]^{n_2}} = \frac{II}{[0.4]^{n_1} [0.2]^{n_2}} = \frac{III}{[0.2]^{n_1} [0.4]^{n_2}}$$

بمساواة العلاقة (I) مع (II) نجد أن :

$$\frac{3.2 \times 10^{-3}}{[0.2]^{n_1}} = \frac{12.8 \times 10^{-3}}{[0.4]^{n_1}}$$

$$\Rightarrow [0.4]^{n_1} \times 3.2 \times 10^{-3} = [0.2]^{n_1} \times 12.8 \times 10^{-3}$$

$$n_1 \ln(0.4) + \ln(3.2) = n_1 \ln(0.2) + \ln(12.8)$$

$$n_1 [\ln(0.4) - \ln(0.2)] = \ln(12.8) - \ln(3.2)$$

$$n_1 \ln\left(\frac{0.4}{0.2}\right) = \ln\left(\frac{12.8}{3.2}\right) \Rightarrow n_1 \ln(2) = \ln(4)$$

$$n_1 \times (0.6931) = 1.3863 \Rightarrow n_1 = \frac{1.3863}{0.6931} = 2$$

وبمساواة العلاقة I مع III نجد :

$$\frac{3.2 \times 10^{-3}}{[0.2]^{n_1} [0.2]^{n_2}} = \frac{6.4 \times 10^{-3}}{[0.2]^{n_1} [0.4]^{n_2}}$$

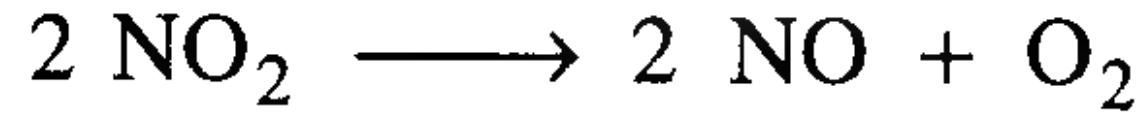
$$[0.4]^{n_2} \times 3.2 \times 10^{-3} = [0.2]^{n_2} \times 6.4 \times 10^{-3}$$

$$n_2 \ln(0.4) = n_2 \ln(0.2) + \ln(2) \Rightarrow n_2 \left[\ln\left(\frac{0.4}{0.2}\right) \right] = \ln 2$$

$$n_2 \ln(2) = \ln(2) \Rightarrow n_2 = 1$$

∴ معادلة السرعة هي : $r = k \cdot [NO]^2 \cdot [H_2]^1$

13- في تفاعل المرتبة الثانية التالي :



حددت سرعة تفكك NO_2 عند درجة حرارة معينة فكانت $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ عند تركيز 0.5 M . ما قيمة سرعة التفكك عندما يكون تركيز NO_2 مساوياً 0.25 M ، وعندما يكون تركيزه مساوياً 0.125 M ؟ . (افتراض أن درجة الحرارة بقيت ثابتة خلال التفكك) .

الحل :

نحسب ثابت سرعة التفاعل أولاً ، ومن ثم نحسب سرعة التفاعل :

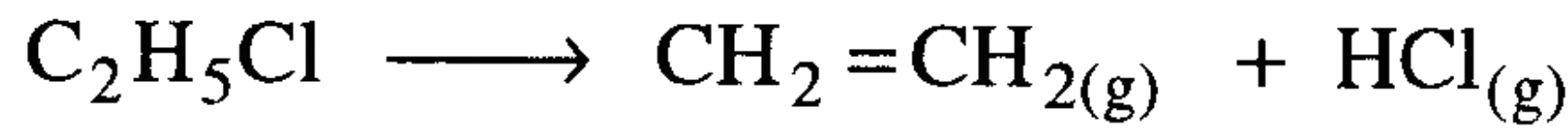
$$\text{a) } r = k \cdot [\text{NO}_2]^2$$

$$r = 1.4 \times 10^{-3} = k \cdot [0.5]^2 \Rightarrow k = 5.6 \times 10^{-3} \text{ L.mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{b) } r = k \cdot [\text{NO}_2]^2 = 5.6 \times 10^{-3} \times [0.25]^2 = 0.35 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

$$\text{c) } r = k \cdot [\text{NO}_2]^2 = 5.6 \times 10^{-3} \times [0.125]^2 = 8.75 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

14- يعد تفاعل تفكك كلوريد الإيثيل $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ إلى إيثيلين C_2H_4 و HCl عند الدرجة 200°C ، من المرتبة الأولى :



بفرض أنه تفكك 25% من كلوريد الإيثيل عند الدرجة 200°C وضغط ثابت مقداره 1.0 atm وأنك حددت ثابت سرعة التفاعل k وزمن نصف التفاعل وسرعة التفاعل ماهو التأثير الذي يمكن أن يحصل فيما لو ضاعفنا الضغط إلى 2.0 atm بدلاً من 1.0 atm على كل من :

(آ) ثابت السرعة k . (ب) زمن نصف العمر . (ج) سرعة التفاعل من أجل تفكك 25% من كلوريد الإيثيل عند الدرجة 200°C .

الحل :

(أ) ثابت السرعة k لا يعاني أي تغير عندما يتضاعف الضغط ، وذلك لكون درجة الحرارة ثابتة ، ولأن هذا الثابت لا يتعلق إلا بدرجة الحرارة .

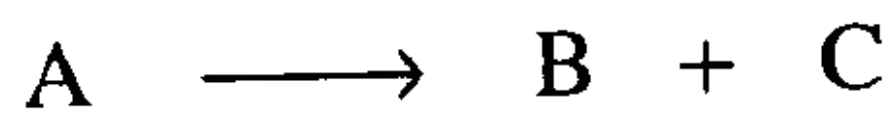
(ب) $t_{1/2}$ لا يعاني أي تغير عندما يتضاعف الضغط لأن $t_{1/2}$ لا يتعلق بالتركيز الابتدائي لتفاعل من المرتبة الأولى . (تذكر أن $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$)

$$r = k [A] \quad (\text{at } 1.0 \text{ atm}) \quad (\text{ج})$$

$$r' = k \cdot 2 \cdot [A] = 2k \cdot [A] = 2r \quad (\text{at } 2.0 \text{ atm.})$$

يلاحظ أن السرعة تتضاعف .

15- لديك المعطيات التجريبية المدونة في الجدول أدناه من أجل التفاعل التالي :



تجربة أولى $[A]_0 = 0.50 \text{ M}$		تجربة ثانية $[A]_0 = 1.0 \text{ M}$	
$t, \text{ h}$	$[A]$	$t, \text{ h}$	$[A]$
0.00	0.500	0.00	1.00
1.00	0.250	1.00	0.500
2.00	0.125	2.00	0.250
3.00	0.0625	3.00	0.125

(أ) في التجربة الأولى ، كم هو الزمن اللازم لتفاعل نصف التركيز الابتدائي (أي زمن نصف التفاعل) ؟ وما هو الزمن اللازم لتفاعل ثلاثة أرباع التركيز الابتدائي ؟

(ب) أعد الطلب الأول من أجل التجربة الثانية .

(جـ) ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟

(د) أوجد قيمة ثابت سرعة التفاعل k .

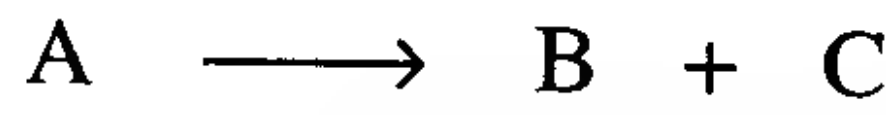
(هـ) ماهي قيمة سرعة التفاعل عند الزمن 1.0 h و 2.0 h و 3.0 h من

أجل التجربة الأولى والزمن 1.0 h و 2.0 h و 3.0 h من أجل

التجربة الثانية ؟

(و) هل توجد أية علاقة بين سرعة التفاعل في كلتا التجربتين ؟

الحل :



$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1} \ln \frac{(0.5)}{(0.25)}$$

$$= 2.303 \log 2$$

$$= 0.693 \text{ h}^{-1}$$

(أ)

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.693} = \frac{0.693}{0.693} = 1 \text{ h}$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{4}[A]_0} = \frac{1}{0.693} \ln 4 = 2 \text{ h}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{1} \cdot \ln \frac{(1.00)}{(0.50)} = 0.693 \text{ h}^{-1} \quad (\text{ب})$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{\ln 2}{0.693} = 1 \text{ h}$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \cdot \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{4}[A]_0} = \frac{\ln 4}{0.693} = 2.0 \text{ h}^{-1}$$

(ج) نقوم باختبار قانون السرعة للمرتبة الأولى $k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$

(1) من أجل معطيات التجربة الأولى :

$$k_1 = \frac{1}{1} \cdot \ln \frac{(0.50)}{(0.25)} = \frac{1}{1} \ln 2 = 0.693 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2} \cdot \ln \frac{(0.50)}{(0.125)} = \frac{1}{2} \ln 4 = 0.693 \text{ h}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3} \cdot \ln \frac{(0.50)}{(0.0625)} = \frac{1}{3} \ln 8 = 0.693 \text{ h}^{-1}$$

بما أن القيم متقاربة جدا ، إذن التفاعل من المرتبة الأولى وقيمة ثابت السرعة تساوي $(k = 0.693 \text{ h}^{-1})$.

(2) من أجل معطيات التجربة الثانية :

$$k_1 = \frac{1}{1} \ln \frac{(1.00)}{(0.5)} = \frac{1}{1} \ln 2 = 0.693 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2} \ln \frac{(1.00)}{(0.25)} = \frac{1}{2} \ln 4 = 0.693 \text{ h}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3} \ln \frac{(1.00)}{(0.125)} = \frac{1}{3} \ln 8 = 0.693 \text{ h}^{-1}$$

بما أن قيم k متقاربة جدا ، إذن فالتفاعل هو من المرتبة الأولى لانطباق المعادلة الحركية من المرتبة الأولى على نتائج التجربة وأن قيمة $(k = 0.693 \text{ h}^{-1})$.

(د) تم حساب المطلوب في الفقرتين (أ و ب) .

(هـ) حساب السرعة الآنية :

$$r_1 = k[A] = 0.693 [0.250] = 1.73 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$\text{تجربة أولى } r_2 = k[A] = 0.693 [0.125] = 8.66 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$r_3 = k[A] = 0.693 [0.0625] = 4.33 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$r'_1 = k[A] = 0.693[0.500] = 3.46 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$\text{تجربة ثانية } r'_2 = k[A] = 0.693[0.250] = 1.73 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

$$r'_3 = k[A] = 0.693[0.115] = 8.66 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$$

(و) من أجل نفس الزمن تكون السرعة $r' > r$ أو $(r' = 2r)$. ويلاحظ أن السرعة في كلتا التجربتين تتساوى من أجل التركيز نفسه .

16- يعد التفاعل الكيميائي التالي : $A + B \longrightarrow C + D$ من المرتبة صفر بالنسبة للمادة B . ادرس المعطيات التجريبية الواردة في الجدول المدون أدناه من أجل هذا التفاعل ثم أجب على الأسئلة التي تليه.

t ، h	[A] mol / L	t ، h	[A] mol / L
0.00	1.00	0.00	2.00
1.00	0.800	1.00	1.33
4.00	0.500	2.00	1.00
12.00	0.250	6.00	0.500

أ (ماهي مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A ؟

ب) ماهو الزمن اللازم لتفاعل نصف كمية المادة الابتدائية ؟ وما هو الزمن

اللازم لتفاعل 3/4 كمية المادة الابتدائية في كل تجربة ؟

ج) احسب قيمة ثابت سرعة التفاعل k .

د (ماهي السرعة الآنية من أجل التجربة الأولى عند الزمن 4.0h و 12.0 h ؟

و ماهي السرعة الآنية من أجل التجربة الثانية عند الزمن 2.0 h و 6.0 h ؟

هـ) هل توجد علاقة بين سرعة التفاعل في التجربة الأولى والتجربة الثانية ؟

الحل :

أ) أولاً نقوم باختبار المعادلة الحركية من المرتبة الأولى ومن ثم المعادلة الحركية من المرتبة الثانية في كل تجربة ، لنبتين مرتبة التفاعل بالنسبة للمركب A حيث افترضنا المسألة أن مرتبة التفاعل بالنسبة للمركب B هي الصفر ، وكما يلي :

المعادلة الحركية من المرتبة الأولى	المعادلة الحركية من المرتبة الثانية
$= \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$	$k = \frac{1}{t} \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right]$
$k_1 = \frac{1}{1} \ln \frac{(1.00)}{(0.80)} = 0.223 \text{ h}^{-1}$	$k_1 = \frac{1}{1} \left[\frac{1}{0.80} - \frac{1}{1.00} \right] = 0.250 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1}$
$k_2 = \frac{1}{4} \ln \frac{(1.00)}{(0.50)} = 0.173 \text{ h}^{-1}$	$k_2 = \frac{1}{4} \left[\frac{1}{0.50} - \frac{1}{1.00} \right] = 0.250 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1}$
$k_3 = \frac{1}{12} \ln \frac{(1.00)}{(0.25)} = 0.116 \text{ h}^{-1}$	$k_3 = \frac{1}{12} \left[\frac{1}{0.25} - \frac{1}{1.00} \right] = 0.250 \text{ mol}^{-1} \text{ L h}^{-1}$

يلاحظ عدم تقارب (تطابق) ثوابت السرعة المحسوبة من المعادلة الحركية للمرتبة الأولى أي أن التفاعل ليس من المرتبة الأولى بالنسبة إلى A ، أما المعادلة الحركية من المرتبة الثانية فقد أظهرت تطابقاً مع المعطيات الحركية مما يدل على أن التفاعل هو من المرتبة الثانية وأن $(k = 0.250 \text{ h}^{-1})$. وبناء على ما تقدم فإن مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A هي الثانية ، وهذا ينطبق على التجريبتين لأن التفاعل نفسه .

(ب) : من أجل التجربة الأولى نجد :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{(0.250 \text{ h}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L})(1.00 \text{ mol / L})} = 4 \text{ h}$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{\frac{1}{4}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} \right] = \frac{3}{k[A]_0} = \frac{3}{(0.250)(1.00)} = 12 \text{ h}$$

ومن أجل التجربة الثانية نجد :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} = \frac{1}{(0.250)(2.00)} = 2 \text{ h}$$

$$t_{3/4} = \frac{3}{k[A]_0} = \frac{3}{(0.250)(2.00)} = 6 \text{ h}$$

ج) تم حساب ثابت السرعة في الطلب أو يساوي ($k = 0.250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{Lh}^{-1}$) ..

د) معادلة السرعة الآنية هي : $r = k \cdot [A]^2 \cdot [B]^0 = k \cdot [A]^2$

التجربة الأولى:

$$t_1 = 4 \text{ h} \Rightarrow r_1 = (0.25 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Lh}^{-1}) (0.50 \text{ mol / L})^2 \\ = 0.0625 \text{ mol / L.h}$$

$$t_2 = 12 \text{ h} \Rightarrow r_2 = (0.25) (0.25)^2 = 0.016$$

التجربة الثانية:

$$t_1 = 2 \text{ h} \Rightarrow r'_1 = (0.25) (1.00)^2 = 0.25 \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

$$t_2 = 6 \text{ h} \Rightarrow r'_2 = (0.25) (0.5)^2 = 0.063 \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$$

هـ) إن $r' > r$ بشكل عام ويكون ($r' = 4 r$) .

17- إن تفكك H_2O_2 بوجود وسيط إلى ماء وأكسجين معروف كتفاعل من المرتبة الأولى . إن ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة محددة يساوي $2.40 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$.

أ) احسب زمن نصف التفاعل بالثانية .

ب) كم هو الزمن اللازم لتفكك 75% من H_2O_2 ($\frac{3}{4}$ الكمية الابتدائية)؟

جـ) كم هو الزمن اللازم لتفكك 87.5% من H_2O_2 ($\frac{7}{8}$ الكمية الابتدائية)؟

د) ماهي العلاقة الكائنة بين $t_{7/8}$, $t_{3/4}$, $t_{1/2}$ ؟

الحل :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln 2 = \frac{1}{2.4 \times 10^{-4}} \cdot \ln 2 = 2.89 \times 10^3 \text{ sec.}$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{4}[A]_0} = \frac{1}{2.4 \times 10^{-4}} \ln \frac{100}{(100-75)} = 5.78 \times 10^3 \text{ sec.}$$

$$t_{7/8} = \ln \frac{[A]_0}{\frac{1}{8}[A]_0} = \frac{1}{2.4 \times 10^{-4}} \ln(8) = 8.66 \times 10^3 \text{ sec.}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2} t_{3/4} = \frac{1}{3} t_{7/8} \quad \therefore$$

18 - يعتبر التفاعل الكيميائي التالي $A \longrightarrow B + C$ من المرتبة الأولى فإذا بدأنا التفاعل بمقدار (10 g) من A ، فما هي الكمية المتبقية بعد $t_{1/2}$ 3 و بعد $t_{1/2}$ 6 و بعد $t_{1/2}$ 10 ؟

الحل :

$$k = \frac{1}{t} \ln 2$$

	A	→	B	+	C
t = 0	10 gm				
1) $t_{1/2}$	5				
2) $t_{1/2}$	2.5				
3) $t_{1/2}$	1.25				
4) $t_{1/2}$	0.625				
5) $t_{1/2}$	0.3125				
6) $t_{1/2}$	0.1563				
7) $t_{1/2}$	0.0781				
8) $t_{1/2}$	0.0391				
9) $t_{1/2}$	0.0195				
10) $t_{1/2}$	9.76×10^{-3}				

∴ الكمية المتبقية بعد $t_{1/2}$ 3 هي 1.25 gm وبعد $t_{1/2}$ 6 هي 0.1563 gm
وبعد $t_{1/2}$ 10 هي 9.76×10^{-3} gm .

19- استنتج معادلة لحساب النسبة المئوية المتبقية بدون تفاعل لتفاعل ما بعد n من نصف التحول .

الحل :

مسلسل	0	1	2	3	4	10
t	0	1 $t_{1/2}$	2 $t_{1/2}$	3	4 $t_{1/2}$	10 $t_{1/2}$
الكمية المتبقية	100	50	25	12.5	6.25	9.76×10^{-3}

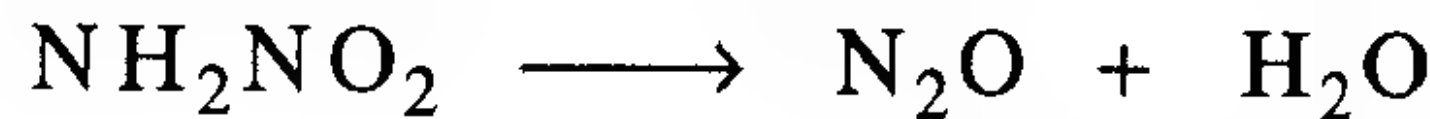
∴ المعادلة هي التالية ، ونجربها عند قيم مختلفة للزمن .

$$C_x = \left[\frac{1}{2^n} \right] \cdot 100$$

$$C_{t_{1/2}}^1 = \frac{1}{2^1} \times 100 = 50 ; C_{t_{1/2}}^5 = \left[\frac{1}{2^5} \right] \cdot 100 = 3.125$$

$$C_{t_{1/2}}^{10} = \left[\frac{1}{2^{10}} \right] \cdot 100 = 0.09766$$

20- إن زمن نصف التفاعل (التحول) $t_{1/2}$ لتفكك NH_2NO_2 إلى N_2O وماء يساوي 123 min عند الدرجة 15°C ، وهو من المرتبة الأولى .



(أ) ما هي قيمة ثابت السرعة k ؟

(ب) كم هو الزمن اللازم من أجل تفكك 2 gm من NH_2NO_2 حتى يتبقى (0.2gm) ثم حتى يتبقى (0.02gm) ؟

الحل :

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 = \frac{1}{123} \ln 2 = 5.635 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (\text{آ})$$

(ب)

$$t_1 = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{5.636 \times 10^{-3}} \ln \frac{2/M}{(2-1.8)/M} = 408.62 \text{ min}$$

$$t_2 = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{5.636 \times 10^{-3}} \ln \frac{2/M}{(2-1.98)/M} = 8.17.24 \text{ min}$$

21 - ادرس المعطيات التالية من أجل التفاعل : $A \longrightarrow B + C$ ، ثم حدد مرتبة التفاعل بالنسبة للمادة A .

t, min.	[A] mol/L
0	1.50
10	1.20
100	0.15
1000	0.00

الحل :

نختبر أولا المعادلة الحركية من المرتبة الأولى ونحدد قيمة ثابت السرعة k من أجل عدة قيم معطاة في الجدول .

$$k_1 = \frac{1}{10} \ln \frac{(1.5)}{(1.2)} = \frac{1}{10} \ln \frac{(1.5)}{(1.2)} = 0.0223 \text{ min}^{-1}$$

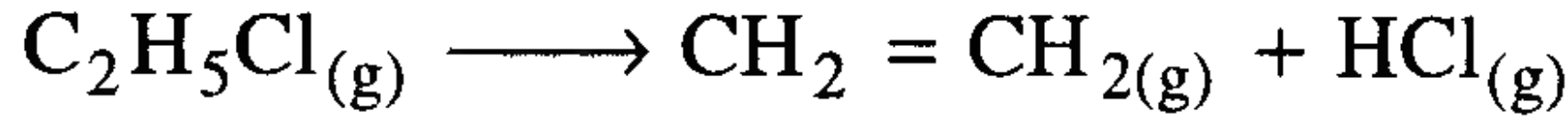
$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{100} \ln \frac{(1.5)}{(0.15)} = 0.0230 \text{ min}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{90} \ln \frac{(1.2)^*}{(0.15)} = 0.0231 \text{ min}^{-1}$$

واضح أن التفاعل من المرتبة الأولى ($n = 1$) و ذلك لتطابق المعادلة الحركية من المرتبة الأولى مع المعطيات (النتائج التجريبية).

ملحوظة*: يمكن افتراض أي مرحلة من مراحل التفاعل كنقطة بداية له ، والمهم هو معرفة تغير التركيز بدلالة الزمن .

22- إن تفاعل تفكك كلوريد الايثيل إلى ايثيلين وكلوريد الهيدروجين يعد من المرتبة الأولى :



فإذا علمت أن زمن نصف التفاعل عند الدرجة 200°C يساوي 90.0 min .
أ) احسب ثابت السرعة k .

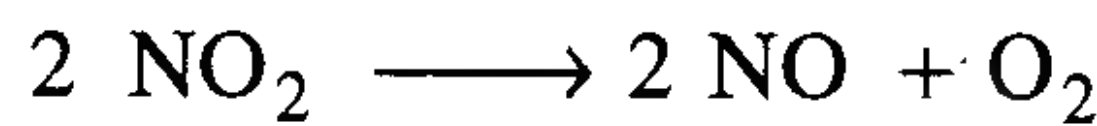
ب) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75% من كلوريد الايثيل .

الحل :

$$k = \frac{1}{t} \ln 2 = \frac{1}{90.0} \ln 2 = 7.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$
$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = \frac{1}{7.7 \times 10^{-3}} \ln \frac{100}{(100-75)} = 180.04 \text{ min}$$

23- يتفكك فوق أكسيد النيتروجين إلى أكسيد نيتريك وأكسجين (هو تفاعل من المرتبة الثانية)، فإذا كان ثابت السرعة لهذا التفاعل عند درجة حرارة معينة يساوي : $k = 2 \times 10^{-8} \text{ L.mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ وكان التركيز الأولي 0.5 M ، فما هو الزمن اللازم لتفاعل NO_2 حتى يصبح تركيزه 0.125 M .

الحل :



بما أن التركيز الابتدائي متساوٍ ، فإننا نجد :

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0} \right] = \frac{1}{2 \times 10^{-8}} \left[\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.5} \right] = 3 \times 10^8 \text{ sec} .$$

- 24- إن تفاعل الهيدروجين H_2 مع اليود I_2 لإنتاج HI يخضع لمعادل سرعة من الشكل التالي : $r = k[H_2][I_2]$. إذا علمت أن ثابت سرعة التفاعل عند درجة حرارة محددة يساوي : $2.0 \times 10^{-6} \text{ L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1}$ (أ) إذا كان التركيز الابتدائي لكل من الهيدروجين واليود متساوي ويساوي 0.5 M ، فما هو زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ؟ .
(ب) ما هو الزمن اللازم لتفاعل 75% من المادة الأولية $(t_{3/4})$ ؟ .
(ج) ما هي العلاقة بين $t_{3/4}$ ، $t_{1/2}$ ؟ .

الحل :

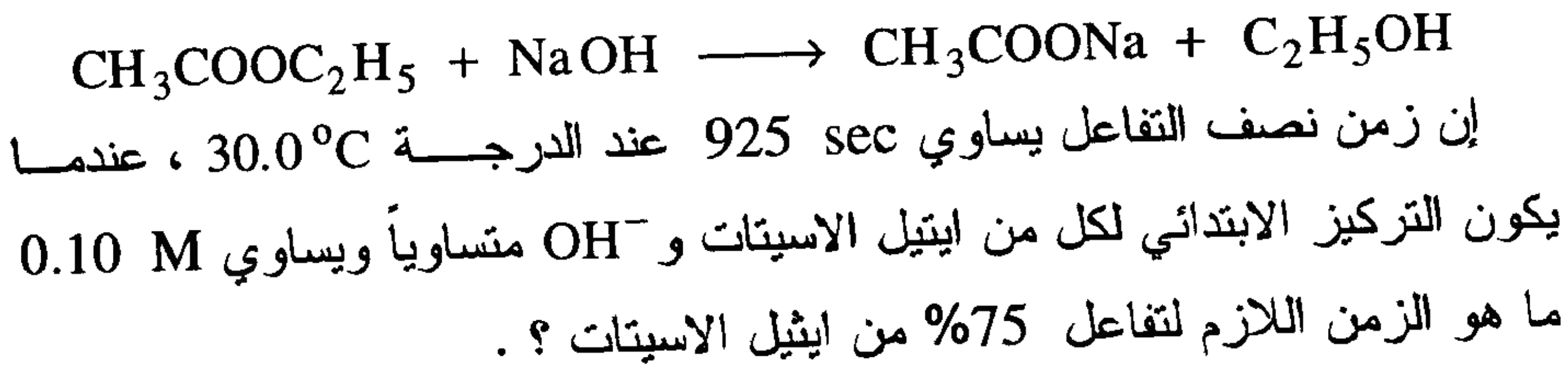
$$[A]_0 \neq [B]_0$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k [A]_0} = \frac{1}{(2 \times 10^{-6}) \times (0.5)} = 1.0 \times 10^6 \text{ sec.} \quad (\text{أ})$$

$$t_{3/4} = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] = \frac{1}{2 \times 10^{-6}} \left[\frac{1}{0.125} - \frac{1}{0.5} \right] = 3.0 \times 10^6 \text{ sec} \quad (\text{ب})$$

$$t_{3/4} = 3 t_{1/2} \quad (\text{ج})$$

25- تسمى * أسيتات (خلات) الاثيل في وسط قاعدي وفق التفاعل التالي:



الحل : $k = \frac{1}{t_{1/2} [A]_0} = \frac{1}{(925) \times (0.1)} = 0.0108 \text{ L.mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$

* التميؤ : تعريب لكلمة Hydrolysis وذلك حسب معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا ج2، ص1538، الصادر عن معهد الإنماء العربي طرابلس - ليبيا

$$t = \frac{1}{k} \left[\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} \right] = \frac{1}{0.0108} \left[\frac{1}{0.025} - \frac{1}{0.10} \right] = 2.78 \times 10^3 \text{ sec} .$$

26- بينت النتائج التجريبية أن تفاعل $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ يعد من المرتبة الثالثة . وأن معادلة سرعة هذا التفاعل هي : $r = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$ فإذا حسبنا سرعة التفاعل بوحدة $\text{mol L}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ، فما هي وحدة k ؟ .

الحل :

$$k = \frac{r}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]} = \frac{\text{mol L}^{-1} \text{sec}^{-1}}{\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)} = \text{mol}^{-2} \text{L}^2 \text{sec}^{-1}$$

27- احسب قيمة k ثابت سرعة التفاعل $\text{A} \longrightarrow \text{B} + \text{C}$

من المعطيات التجريبية التالية :

t, min	$[\text{A}]$	t, min	$[\text{A}]$
0	0.80	60.0	0.40
15.0	0.63	120.0	0.20
30.0	0.57		

الحل :

نختبر المعادلة الحركية من المرتبة الأولى و نحسب k من أجل كل نقطة ، أو نرسم $\ln[\text{A}]$ بدلالة t (المعادلة 8) فإذا حصلنا على مستقيم دل ذلك على أن التفاعل من المرتبة الأولى ، و ميل المستقيم يساوي $(-k)$.

$\ln [\text{A}]$	- 0.223	- 0.462	- 0.362	- 0.916	-1.609
t	0	15	30	120.0	120

ملحوظة : جرب رسم هذه المعطيات على ورق رسم بياني واحسب ميل المستقيم الناتج ، ويتوجب الانتباه إلى أنك لن تحصل على نفس قيمة k_{mean} المحسوبة أدناه وذلك بسبب أخطاء الحساب ، الأمر الذي يستوجب معالجة النتائج بالطرق الإحصائية .

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]}$$

$$k_1 = \frac{1}{15} \ln \frac{0.8}{0.63} = 0.0159 \text{ min}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{30} \ln \frac{0.8}{0.57} = 0.0113 \text{ min}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{60} \ln \frac{0.8}{0.4} = 0.0116 \text{ min}^{-1}$$

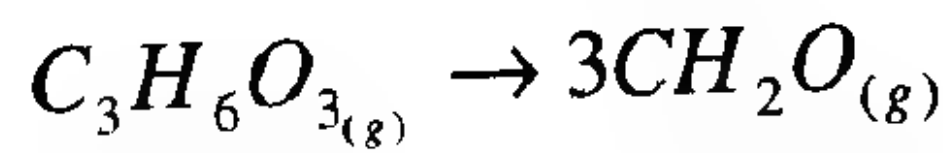
$$k_4 = \frac{1}{20} \ln \frac{0.8}{0.2} = 0.0117 \text{ min}^{-1}$$

$$k_5 = \frac{1}{40} \ln \frac{0.57}{0.2} = 0.0117 \text{ min}^{-1}$$

$$k_{mean} = 1.16 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

ونلاحظ هنا أن قيم ثابت السرعة تعد متساوية ضمن حدود الأخطاء التجريبية .

28- يتفكك ثلاثي الأوكسان (triaxane) عند الدرجة 260°C إلى فورمالدهيد وفقاً للتفاعل التالي :



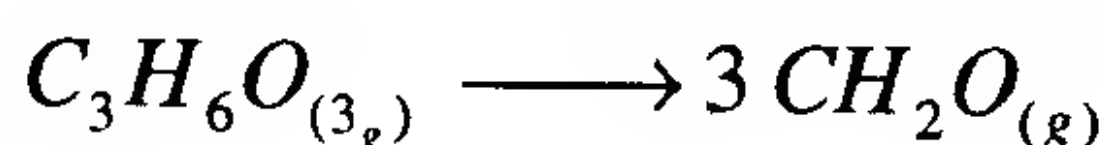
وقد سجلت المعطيات التجريبية التالية :

time h	ضغط الغاز P_t ، mm Hg
0.00	100.0
1.00	173.0
2.00	218.0
3.00	248.0
4.00	266.0
∞	300.0

- (أ) ما هي مرتبة التفاعل ؟
 (ب) ما هي قيمة k ثابت السرعة ؟
 (جـ) ما هي قيمة زمن نصف التفاعل $t_{1/2}$ ؟
 (د) ما هي قيمة الضغط الكلي عند الزمن $t_{1/2}$ ؟

الحل :

(أ) نختبر المعادلة الحركية من المرتبة الأولى :



$$t=0 \quad P^o \quad 0$$

$$\Delta \quad -P \quad +3P$$

$$t=\infty \quad (P^o - P) \quad 3P$$

$$P_t = (P^o - P) + 3P = P^o + 2P \Rightarrow P = \frac{P_t - P^o}{2}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{t} \ln \frac{P^o}{P^o - P} = \frac{1}{t} \ln \frac{P^o}{P_A}$$

$$[A]_0 = P^o \Rightarrow [A] = P^o - P = P^o - \frac{(P_t - P^o)}{2} = \frac{3P^o - P_t}{2}$$

نحسب الضغوط الجزئية لثلاثي الأوكسان عند الفترات الزمنية المختلفة ، و
ثم نعيد إنشاء الجدول :

t , h	0.00	1.00	2.00	4.00	3.00	∞
P _t mmHg	100.0	173.0	218.0	266.0	248.0	300.0
P _{C₃H₆O}	100.0	63.50	41.0	17.0	26.0	0

$$k_1 = \frac{1}{1.00} \ln \frac{(100)}{(63.5)} = 0.4541 \text{ h}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{1}{2.00} \ln \frac{(100)}{(41.0)} = 0.4458 \text{ h}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{1}{3.00} \ln \frac{(100)}{(26.0)} = 0.4490 \text{ h}^{-1}$$

$$k_4 = \frac{1}{4.00} \ln \frac{(100)}{(17.0)} = 0.4430 \text{ h}^{-1}$$

$$\bar{k} = 0.4480 \text{ h}^{-1}$$

∴ التفاعل من المرتبة الأولى (n=1)

(ب) ثابت السرعة يساوي $\bar{k} = 0.4480 \text{ h}^{-1}$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{0.4480 \text{ h}^{-1}} = 1.55 \text{ h} \quad (\rightarrow)$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{[A]_0}{[A]} ; 0.4480 = \frac{1}{1.55} \ln \frac{(100)}{P_A} \Rightarrow [A] = 50 \text{ mmHg} \quad (\text{د})$$

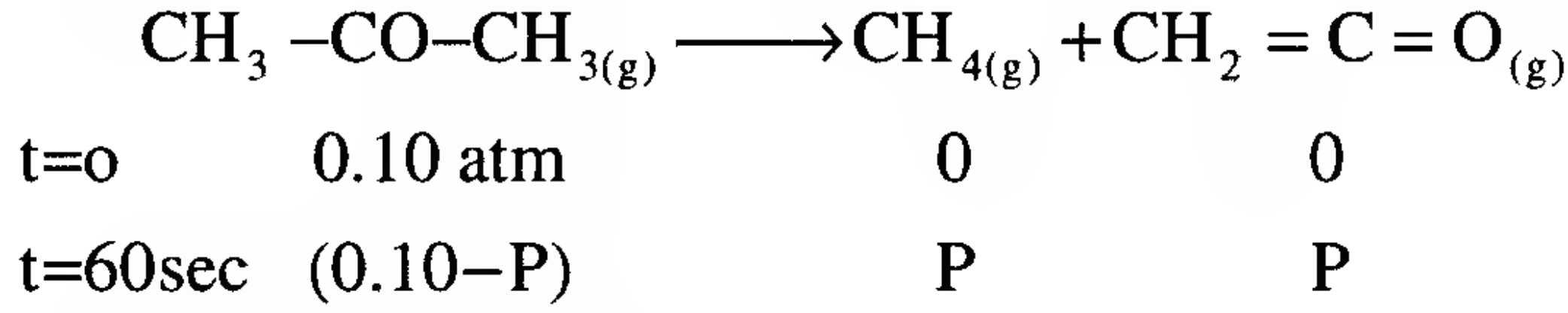
$$[A] = \frac{3 P^0 - P_t}{2} \Rightarrow 50 \times 2 = 3 \times 100 - P_t \Rightarrow P_t = 200 \text{ mmHg}$$

29- إن التفكك الحراري لمركب الاسيتون ينتج عنه CH_4 و $(\text{CH}_2=\text{C}=\text{O})$

$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ Ketere ويعد التفاعل من المرتبة الأولى . بفرض أن درجة الحرارة ثابتة وأن الضغط الابتدائي يساوي 0.10 atm . بعد مرور 60 sec ، ازداد الضغط إلى 0.16 atm. (الحجم ثابت)

- (أ) اعتمادا على هذه المعطيات احسب ثابت سرعة التفاعل k .
(ب) كم ثانية يلزم حتى يصبح الضغط الكلي مساويا 0.180 atm و 0.195 atm.

الحل : (أ)



$$P_{\text{tot}} = 0.10 - P + P + P = 0.16 \text{ atm} . \Rightarrow P = 0.06 \text{ atm}$$

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{P^\circ}{(0.1-p)} = \frac{1}{60} \ln \frac{(0.1)}{(0.04)} = 0.0153 \text{ sec}^{-1}$$

$$P_t = 0.10 + P = 0.180 \quad \Rightarrow \quad P = 0.08 \quad (\text{ب})$$

$$P_t = 0.10 + P = 0.195 \quad \Rightarrow \quad P = 0.09$$

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{0.0153} \ln \frac{(0.10)}{(0.1-0.08)} = 105.25 \text{ sec} .$$

$$t = \frac{1}{0.0153} \ln \frac{(0.10)}{(0.10-0.09)} = 150.50 \text{ sec} .$$

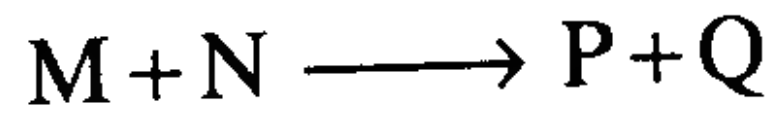
مسائل غير محلولة في الكيمياء الحركية

- 1- اذكر خمسة عوامل تؤثر في سرعة التفاعلات الكيميائية
- 2- ماهو التفاعل المتجانس ؟ وما هو التفاعل غير المتجانس ؟ اذكر مثالا عن كل منهما .
- 3 - ما تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل ؟
- 4 - ما هو الوسيط ؟
- 5 - يعد تفاعل تفكك SO_2Cl_2 إلى Cl_2, SO_2 من المرتبة الأولى ، وإن زمن نصف التفاعل عند الدرجة 320°C يساوي 8.75 h .
(أ) احسب ثابت السرعة k ؟
(ب) إذا بدئ بكمية 2.5 gm من SO_2Cl_2 ، فما هي الكمية المتبقية بعد 3 h ؟
ج : $k = 0.0792 \text{ h}^{-1}$; $[A] = 197 \text{ gm}$
- 6 - يعطى قانون السرعة للتفاعل التالي : $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ بالعلاقة :
 $r = k[\text{NO}_2]^2[\text{O}_2]$ عند الدرجة 25°C . ويساوي ثابت السرعة $7.1 \times 10^9 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ماسرعة التفاعل عند التركيزين :
 $[\text{O}_2] = 0.034 \text{ mol/L}$ و $[\text{NO}_2] = 0.0010 \text{ mol/L}$.
ج : $r = 2.4 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$

7- يعطى قانون السرعة للتفاعل التالي : $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ بالعلاقة:
 $r = k[\text{NO}][\text{O}_3]$ ما مرتبة التفاعل لكل مادة متفاعلة ؟ وما هي
مرتبة التفاعل الكلية ؟

ج : الأولى بالنسبة للمركب NO والأولى بالنسبة للأوزون O_3 والثانية بالنسبة
للتفاعل الإجمالي.

8- سجلت النتائج التجريبية التالية في الجدول المدون أدناه للتفاعل :



(أ) ماهو قانون السرعة للتفاعل ؟ . (ب) ماقيمة ثابت السرعة ؟ .

التركيز الابتدائي (mol / L) [M] [N]		السرعة (mol L ⁻¹ s ⁻¹)
0.010	0.010	2.5×10^{-3}
0.020	0.010	5.0×10^{-3}
0.020	0.030	4.5×10^{-2}

ج : (أ) $r = k[\text{M}][\text{N}]^2$ (ب) $k = 2.5 \times 10^3 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$

9- يتفاعل أيون اليود مع أيون الهيبوكلوريت (الذي يوجد في السائل المبيض
مثل الوركينا) وفق المعادلة : $\text{OCl}^- + \text{I}^- \longrightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$
وهو تفاعل سريع ، وقد سجلت المعطيات التجريبية التالية :

التركيز الابتدائي (mol/L)		السرعة (mol L ⁻¹ .s ⁻¹)
$[\text{OCl}^-]$	$[\text{I}^-]$	
1.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}	1.75×10^4
3.4×10^{-3}	1.7×10^{-3}	3.50×10^4
1.7×10^{-3}	3.4×10^{-3}	3.50×10^4

(آ) ما هو قانون السرعة للتفاعل ؟ (ب) حدد قيمة ثابت السرعة k ؟ .

ج : (آ) $r = k [OCl^-] [I^-]$; (ب) $k = 6.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

10- في التفاعل التالي :

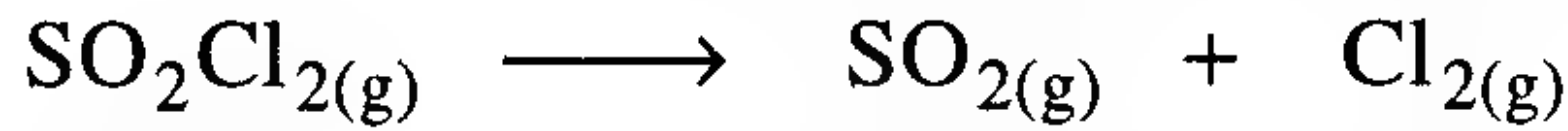


اكتب معادلة السرعة الأكثر احتمالاً من المعطيات التجريبية التالية :

التجربة	$[\text{NO}] \text{ mol/L}$	$[\text{Cl}] \text{ mol/L}$	$r, \text{ mol L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
1	0.380	0.380	5.0×10^{-3}
2	0.760	0.760	4.0×10^{-2}
3	0.380	0.760	1.0×10^{-2}

ج : $r = k [\text{NO}]^2 [\text{Cl}]$

11- يتفكك المركب SO_2Cl_2 وفق المعادلة :



والتفاعل من المرتبة الأولى وله ثابت سرعة $k = 2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ عند الدرجة 320°C . إذا كان التركيز الابتدائي لمركب SO_2Cl_2 في وعاء التفاعل يساوي (0.0040 M) فما هو تركيزه : (آ) بعد ساعة واحدة .
(ب) بعد يوم واحد .

ج : (آ) $3.7 \times 10^{-3} \text{ M}$. (ب) $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}$.

12- يتفكك HI وفق المعادلة : $2\text{HI}_{(g)} \longrightarrow \text{H}_{2(g)} + \text{I}_{2(g)}$

والتفاعل هو من المرتبة الثانية وله ثابت سرعة $k = 1.6 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$

عند الدرجة 700°C . ماهو التركيز الابتدائي ليوديد الهيدروجين في هذه التجربة ؟

ج : $3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$

13- يعبر عن تركيز الدواء في الجسم غالباً بوحدة mg لكل kg من وزن الجسم . يساوي التركيز الابتدائي لدواء ما في جسم حيوان 30.0mg/kg من وزن جسمه . بعد ساعتين انخفض التركيز إلى 10 mg/kg من وزن الجسم . فإذا كان استهلاك الدواء حيويًا يتم بعملية من المرتبة الأولى ، فما هو ثابت السرعة بوحدة min^{-1} ؟

ج : $k = 9.17 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

14- تفاعل من المرتبة الأولى له ثابت سرعة يساوي $k = 106 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. ما هو زمن نصف عمر المادة المتفاعلة (زمن نصف التفاعل) ؟ .

ج : $t_{1/2} = 4.3 \times 10^2 \text{ sec.}$

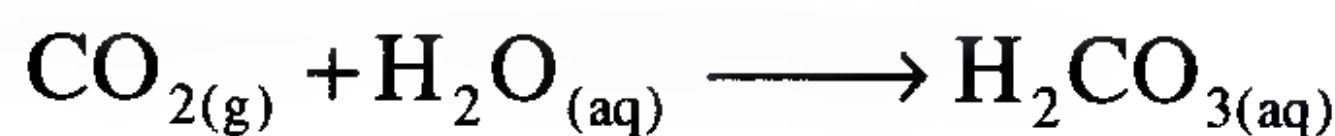
15- إن زمن نصف التفاعل لتفاعل ما من المرتبة الأولى يساوي 15 دقيقة ، ما الجزء الذي يبقى من الكمية الابتدائية بعد ساعتين ؟

ج : $\frac{1}{256}$

16- يتفكك NOCl وفق المعادلة $2\text{NOCl} \longrightarrow 2\text{NO} + \text{Cl}_2$ ويساوي ثابت السرعة $k = 9.3 \times 10^{-5} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند الدرجة 100°C ويساوي $k = 1.0 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ عند الدرجة 130°C . ماهي قيمة طاقة التنشيط ؟ E_a بوحدة kJ/mol ، ثم استخدم المعطيات عند 100°C لحساب الثابت A .

ج : $E_a = 99 \text{ KJ/mol}$; $A = 6.8 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1} . \text{s}^{-1}$

17 - يتفاعل ثاني أكسيد الكربون CO_2 مع الماء ويشكل حمض الكربونيك



وللتفاعل ثابت سرعة يساوي $k = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ عند الدرجة 0°C .

ما هي قيمة طاقة التنشيط E_a بوحدة KJ/mol ؟

$$E_a = 78 \text{ kJ/mol} : \tau$$

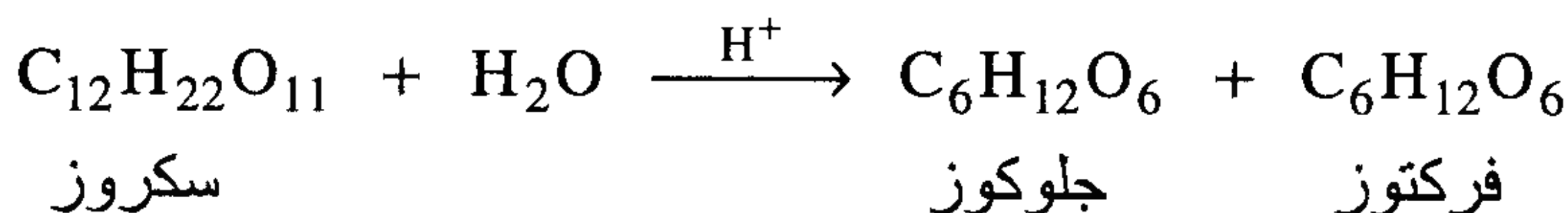
18- سرعة الكثير من التفاعلات تتضاعف كلما ارتفعت درجة الحرارة

بمقدار (10°C) . افترض أنك بدأت تفاعلا ما عند الدرجة 25°C ، فما قيمة طاقة

التشيط E_a إذا كانت سرعة التفاعل تتضاعف بارتفاع درجة الحرارة إلى 35°C ؟

$$E_a = 52.9 \text{ kJ/mol} : \checkmark$$

19- عند الدرجة 35 °C يساوي ثابت التفاعل التالي : $k = 6.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



وتساوي طاقة تنشيط التفاعل $E_a = 108 \text{ kJ/mol}$. ماقيمة ثابت السرعة

للتفاعل عند الدرجة 25°C ؟

$$k = 2.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

20- في طبقات الجو العليا توجد طبقة الأوزون O_3 التي تحمي الأرض من

وصول الأشعة فوق البنفسجية الضارة ، يتولد الأوزون وفق التفاعلات :

($h \nu$ طاقة ضوئية - أشعة فوق البنفسجية)

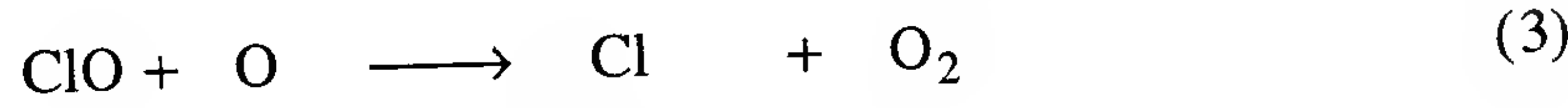


إن إصدار مركبات الفلوروكربون المستخدمة في المرذذات (aerosols)

البخاخات وموائع التبريد مثل (الفريون -12) (CCl_2F_2) ، إلى الجو تتناثر

وتصل بالنهاية إلى طبقة الأوزون فتخربها بالتفاعلات التالية (تذكر ثقب الأوزون

الذي حدث بفعل هذه التفاعلات) .



بين كيف تعمل هذه التفاعلات على تخریب طبقة الأوزون .

ج : يلاحظ أن التفاعلين (2) و (3) هما تفاعلات متسلسلة ، فالتفاعل (2) يستهلك وبكميات هائلة جداً جزيئات O_3 النافعة بينما يستهلك التفاعل (3) ذرات الأكسجين التي تعد أحد المواد الداخلة في إنتاج الأوزون ، وإن ذرة الكلور الناتجة في التفاعل (3) تعود فتتفاعل من جديد في التفاعل (2) وتنتج ClO الآكلة لذرات O وهكذا تلاحظ أنه يكفي مبدئياً إنتاج ذرة واحدة من الكلور التي إذا وصلت لطبقة الأوزون بدأت على الفور تفاعلاً متسلسلاً يستهلك الكثير الكثير من جزيئات O_3 وذرات O وهذا ما حدث في ثقب الأوزون الذي رصدته الأقمار الصناعية ، وقد حرمت اتفاقية ريودي جانيرو عام (1992) دولياً إنتاج واستهلاك مثل هذه المواد (الفريون-12) وماشابهها حماية للحياة على الكرة الأرضية لأن الأشعة البنفسجية (ذات الطاقة العالية نسبياً) إذا وصلت إلى الأرض فإنها تخرب الحياة وتحدث أمراضاً سرطانية للكائنات الحية .

21- ماهو الوسيط المتجانس والوسيط غير المتجانس ؟ وكيف يعمل كل منهما ؟
اذكر مثلاً عن كل منهما .

22- ما الفرق بالمعنى والمفهوم بين الامتزاز (adsorption) والامتصاص (absorption) ؟ .

الفصل الثاني عشر

الاتزان الكيميائي Chemical Equilibria

1- الاتزان الديناميكي :

هو حالة يصلها النظام الذي يحوي تفاعلاً ما بعد فترة ما من الزمن (تختلف من تفاعل لآخر) ، وعندها يحدث التفاعل في الاتجاهين المباشر والمنعكس بنفس السرعة ، ولذلك يكون النظام في حالة توازن ديناميكي (حركي) وتبقى تركيز المتفاعلات (reactants) والنواتج (products) ثابتة مع الزمن وموجودة مادام الاتزان قائماً ، وتكون طاقة النظام في حدها الأدنى (وهو وضع مفضل) لذلك يستتب الاتزان .

2- قانون الاتزان :

ويدعى قانون فعل الكتلة ، وينص على " يساوي ثابت الاتزان K_c ناتج ضرب تركيز النواتج مرفوعة لأمثالها في المعادلة الموزونة مقسومة على ناتج ضرب تركيز المتفاعلات مرفوعة لأمثالها في المعادلة الموزونة " . ونعبر عن ذلك من أجل التفاعل التالي ، كما يلي :



نواتج جهة اليمنى متفاعلات جهة اليسرى

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \dots\dots\dots (2)$$

يدل الدليل c في K_c على أن ثابت الاتزان حسب بدلالة التركيز (مول/لتر) وهو الحرف الأول من كلمة (تركيز = Concentration) ويحسب K_c من أجل التفاعلات التي تحوي مواد سائلة أو غازية . أما إذا كان التفاعل غازياً

فيمكن أن نعبر عن التركيز بدلالة الضغوط الجزئية ونرمز لثابت الاتزان في هذه الحالة K_p :

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \dots\dots\dots (3)$$

كما ونحسب ثابت الاتزان الكسري K_x (من أجل تفاعلات تحوي مواد سائلة أو غازية) عندما نعوض في قانون فعل الكتلة عن التركيز بالكسور المولية x .

$$K_x = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \dots\dots\dots (4)$$

ويمكن الوصول إلى حالة الاتزان وفق إحدى الطرق التالية :

1 - نضع المواد المتفاعلة فقط في وعاء التفاعل ومن ثم نحقق شروط التفاعل (من حرارة وضغط) وبعدها ننتظر حتى الوصول إلى حالة الاتزان (ثبات التركيز مع الزمن وتكوّن النواتج) .

2- ننجز نفس التفاعل بوضع النواتج فقط في وعاء التفاعل وبنفس الطريقة ننتظر حتى ثبات الاتزان حيث تتكون كمية من المتفاعلات .

3- نضع في وعاء التفاعل مزيجاً من المتفاعلات والنواتج عند نسب غير توازنية ، ومن ثم ننتظر حتى يصل التفاعل إلى حالة الاتزان .
إن قيمة ثابت الاتزان تعكس مدى انزياح الاتزان جهة النواتج أو المتفاعلات ونميزه كالتالي:

- عندما يكون K كبيراً : يدلّ ذلك على أن التفاعل منزاح كثيراً جهة النواتج أي أن تركيز النواتج يفوق كثيراً تركيز المتفاعلات ويقترب التفاعل من التمام .

- عندما يكون $K \approx 1$: تكون تركيز النواتج والمتفاعلات متساوية تقريباً عند الاتزان .

- عندما يكون $K << 1$: يكون الاتزان منزاح كثيراً جهة المتفاعلات ويكون تركيز النواتج صغيراً جداً بالمقارنة مع تركيز المتفاعلات .

3- العلاقة بين ثوابت الاتزان : K_x, K_p, K_c

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \dots\dots\dots (5)$$

Δn_g هي تغير عدد المولات الغازية وتساوي : عدد المولات الغازية للنواتج مطروحا منها عدد المولات الغازية للمتفاعلات ، وتحسب للتفاعل (1) كما يلي :

$$\Delta n_g = \sum n_g (\text{Products}) - \sum n_g (\text{reacants}) \dots\dots\dots (6)$$

$$\Delta n_g = (c + d) - (a + b)$$

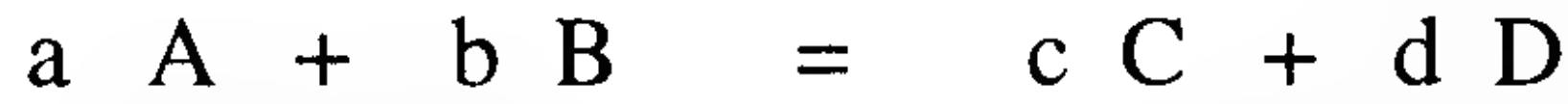
$$K_p = K_x . P_t^{\Delta n_g} \dots\dots\dots (7)$$

P_t = الضغط الكلي (Total Pressure) المطبق على التفاعل المتوازن .

لاحظ انه إذا كان $\Delta n_g = 0$ فإن : $(K_p = K_x)$ و $(K_p = K_c)$.

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n}$$

للنظام المتزن على صورة



نواتج الجهة اليمنى متفاعلات الجهة يسرى

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{نجد أن}$$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad \text{و}$$

من القانون العام للغازات نجد أن $P_x = n_x RT$

$$[X] = \frac{n_x}{V} \quad \text{وحيث أن التركيز}$$

$$P_x = \frac{n_x}{V} RT, \quad P_x = [x] RT$$

$$[x] = \frac{P_x}{RT}$$

$$K_c = \frac{\left(\frac{P_c}{RT}\right)^c \left(\frac{P_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{P_A}{RT}\right)^a \left(\frac{P_B}{RT}\right)^b} \quad \text{وبالتعويض عن قيمة } K_c \text{ في المعادلة السابقة}$$

بأخذ $(\frac{1}{RT})$ عامل مشترك

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \times \left(\frac{1}{RT}\right)^{(c+d)-(a+b)}$$

وحيث أن $\Delta n = (c + d) - (a + b)$

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n}$$

4- حساب ثابت الاتزان K :

تتبع الخطوات التالية عند حساب ثابت الاتزان :

- 1- تحدد قيم التركيز الابتدائية* للمواد المتفاعلة من قبل المجرب الذي ينفذ التفاعل بمزج المواد المتفاعلة مع بعضها (ويعد هذا مبدأ للزمن حيث $t = 0$).
- 2- يحدد التغير في التركيز* (Δ) مع الزمن : و يحسب من الفرق في التركيز بين الحالة الابتدائية والحالة التوازنية ، بالاستفادة من العلاقة المولية الكائنة بين المواد المتفاعلة والنااتجة في معادلة التفاعل الموزونة.
- 3- تحدد التركيز عند الاتزان : ونحدد هنا ما تبقى من تركيز المواد المتفاعلة وما نتج من تركيز في المواد الناتجة عند الاتزان .
- 4- نعوض القيم المحسوبة في (1 , 2 , 3) في علاقة ثابت الاتزان فنحصل على المطلوب (انظر المسائل المحولة) .

* يمكن استخدام عدد المولات أو الضغوط الجزئية بدلاً من التركيز .

5 - مبدأ لوشاتيليه : Le chateliers principle

وينص على " إذا أثرنا على تفاعل متزن بمؤثر خارجي أي بتغير في (التركيز-الضغط- الحرارة) فإن الاتزان ينزاح إلى الجهة التي تعاكس هذا الأثر وتبطل مفعوله " . من الضروري التمييز بين حالة الاتزان وبين قيمة ثابت الاتزان ، إن الأولى وضع حركي يتأثر بأي من المتغيرات التي ذكرناها (الحرارة-الضغط- التركيز) ، أما الثانية فيمثل ثابت الاتزان فيها نسبة (انظر تعريف ثابت الاتزان)، و نذكر الملاحظات التالية التي توضح مبدأ لوشاتيليه (تذكر معادلة التفاعل 1) :

- 1- إن إضافة أي مادة متفاعلة أو ناتجة إلى مزيج التفاعل المتزن تجعل الاتزان يختل ويحاول التفاعل من تلقاء نفسه إيجاد وضع توازني جديد تكون طاقة التفاعل عنده أقل ما يمكن و يحافظ التفاعل على قيمة ثابت الاتزان ولكن تركيز المتفاعلات والنواتج تتغير (تذكر أن ثابت التوازن هو نسبة) ، فينزاح إلى الجهة التي تستهلك هذه الزيادة ، أي ينزاح التفاعل من اليسار إلى اليمين عند إضافة متفاعلات (التفاعل 1) ، وينزاح من اليمين إلى اليسار عند إضافة مواد ناتجة .
- 2- إن نزع إحدى المواد المتفاعلة أو الناتجة من وعاء التفاعل المتزن تجعل الاتزان يختل ومن ثم يحاول إيجاد وضع توازني جديد تتغير خلاله تركيز المتفاعلات والنواتج إلا أن قيمة ثابت الاتزان تبقى نفسها مادامت درجة الحرارة لم تتغير، فينزاح إلى الجهة التي تعوّض النقص.
- 3- إن زيادة الضغط الكلي (P_t) (بانقاص الحجم) يدفع التفاعل (يزيحه) إلى الجهة ذات عدد الجزيئات الأقل .
- 4- لا يؤثر الضغط على التفاعلات المتوازنة في الحالة السائلة أو الصلبة أو كليهما .

- 5- إن تسخين التفاعل المتزن يدفعه إلى الاتجاه الماص للحرارة (والعكس صحيح) .

6- إن العامل الوحيد الذي يؤثر في قيمة ثابت الاتزان هو الحرارة ويبقى ثابت الاتزان ثابتاً مادامت درجة الحرارة T ثابتة .

7- لا يؤثر استخدام وسيط في تفاعل ما على قيمة ثابت الاتزان لأنه يسرع كلا التفاعلين المباشر والمنعكس بنفس القيمة .

6 - الترموديناميك و الاتزان :

يمكن حساب ثابت الاتزان بمعرفة تركيز المواد المشاركة في التفاعل عند الاتزان أو من المعطيات الترموديناميكية ΔG° باستخدام العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \dots\dots\dots (8)$$

حيث :

R = ثابت الغازات العام (8,314 J/mol k)

T = درجة الحرارة بدرجات كلفن (298 k)

للتفاعلات المتزنة في حالة المحاليل ($K_c = K$)

للتفاعلات المتزنة في الحالة الغازية ($K_p = K$)

وتعطي العلاقة (8) ثابت الاتزان عند الدرجة القياسية 25°C .

وإذا أردنا حساب ثابت الاتزان عند درجة أخرى غير الدرجة القياسية 25°C ، نستخدم العلاقة التالية :

$$\Delta G' = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (9)$$

$$\Delta G' = -RT \ln K \dots\dots\dots (10)$$

حيث :

$\Delta G'$: هي تغير طاقة جيبس الحرّة للتفاعل عند الدرجة T *

7- الاتزان غير المتجانس : Heterogenous equilibria

إذا وجد في مزيج التفاعل المتزن أكثر من طور واحد ، فندعو هذا بالاتزان

غير المتجانس .

مثال :

تفكك (بيكربونات) الصوديوم بالحرارة .

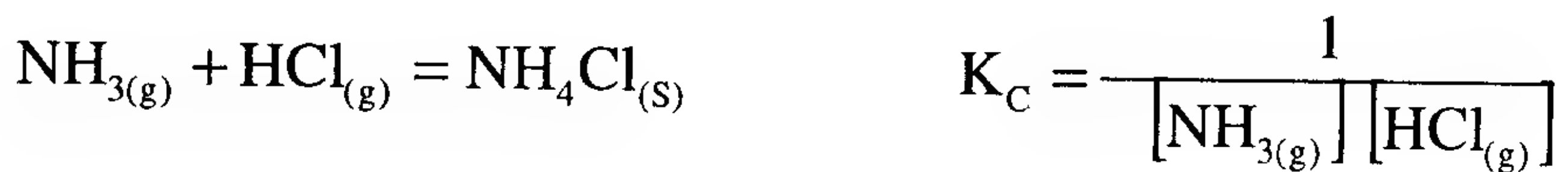
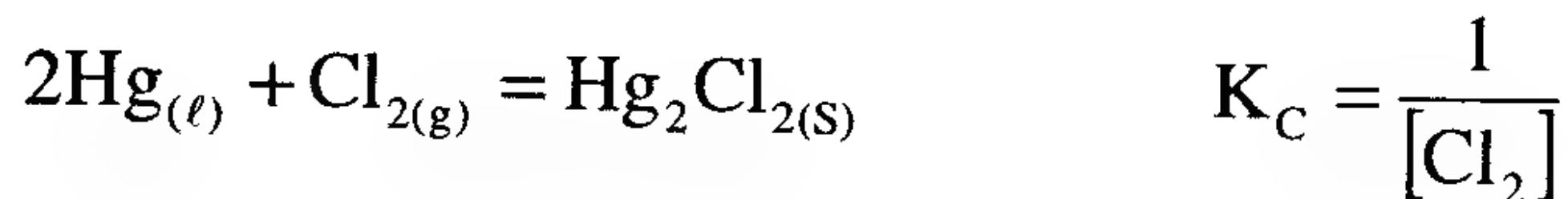


$$K = \frac{[\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}] [\text{H}_2\text{O}_{(g)}] [\text{CO}_{2(g)}]}{[\text{NaHCO}_{3(s)}]^2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_{(g)}] [\text{CO}_{2(g)}] = \frac{K[\text{NaHCO}_{3(s)}]^2}{[\text{Na}_2\text{CO}_{3(s)}]} = K_C \dots\dots\dots(11)$$

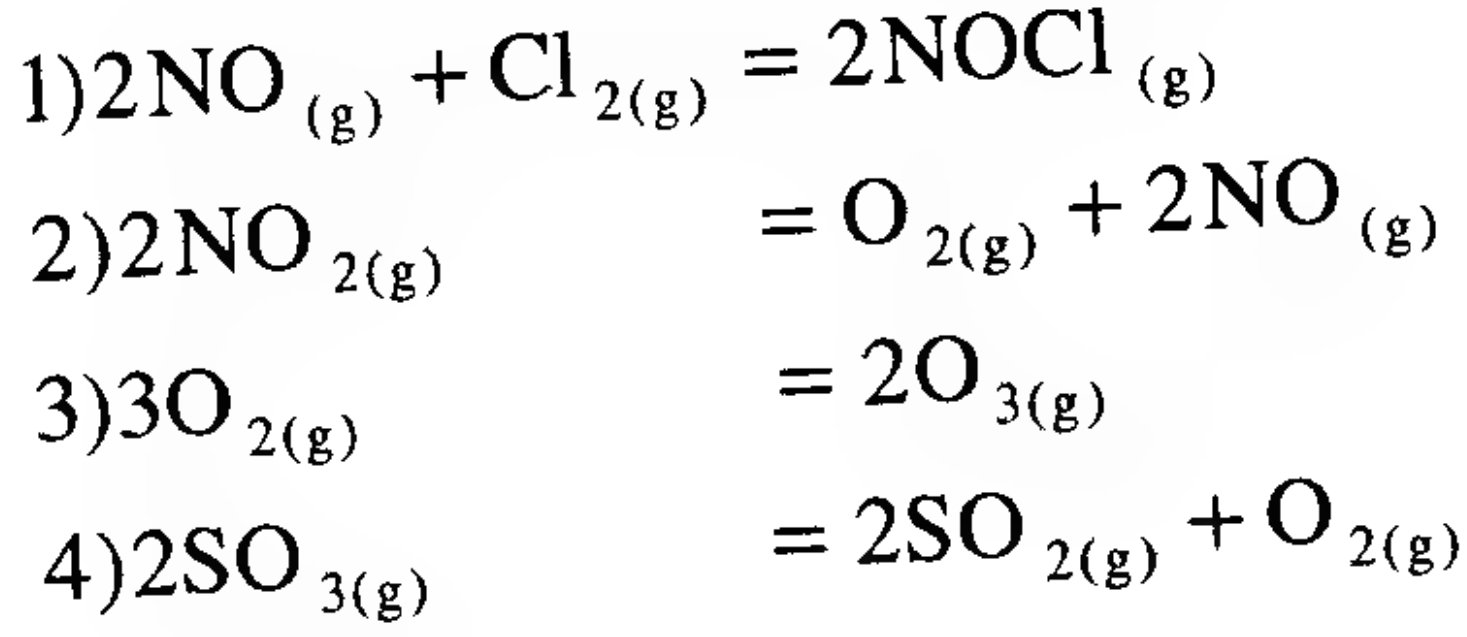
والنتيجة هي : إذا حوى التفاعل غير المتجانس مواد صلبة نقية أو مواد سائلة نقية فإننا نعد تركيزها مساوية الواحد .

مثال :



مسائل محلولة في الاتزان الكيميائي

1- اكتب ثابت الاتزان للأنظمة المتزنة التالية :



الحل :

$$1) K_c = \frac{[\text{NOCl}_{(g)}]^2}{[\text{NO}_{(g)}]^2 [\text{Cl}_{2(g)}]}$$

$$2) K_c = \frac{[\text{NO}_{(g)}]^2 [\text{O}_{2(g)}]}{[\text{NO}_{2(g)}]^2}$$

$$3) K_c = \frac{[\text{O}_{3(g)}]^2}{[\text{O}_{2(g)}]^3}$$

$$4) K_c = \frac{[\text{SO}_{2(g)}]^2 [\text{O}_{2(g)}]}{[\text{SO}_{3(g)}]^2}$$

2- اكتب التفاعلات الكيميائية المرافقة بمعرفة ثوابت الاتزان التالية :

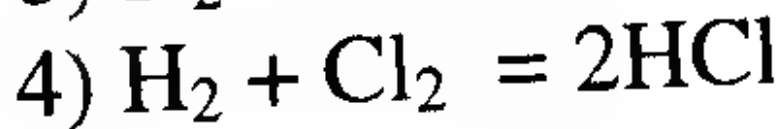
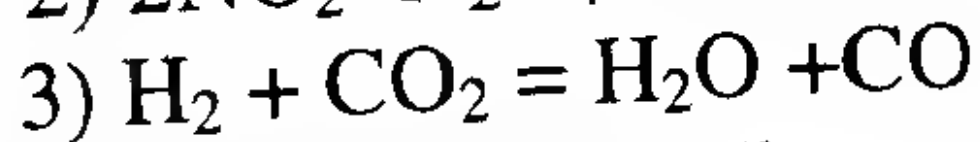
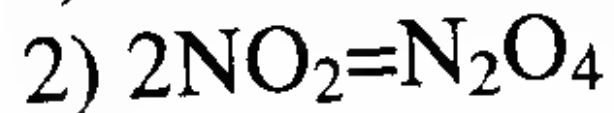
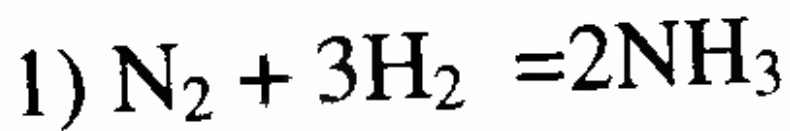
$$1) K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3}$$

$$2) K_c = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2}$$

$$3) K_c = \frac{[\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}]}{[\text{H}_2] [\text{CO}_2]}$$

$$4) K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{Cl}_2] [\text{H}_2]}$$

الحل :



3- أوجد العلاقة الرياضية التي تربط بين ثوابت الاتزان للتفاعلين التاليين :

- 1) $2 O_3 = 3 O_2$
- 2) $3 O_2 = 2 O_3$

الحل :

نوجد ثابت الاتزان للتفاعل (1) .

$$K_{c_1} = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} \quad (1)$$

ثم نجد ثابت الاتزان للتفاعل (2) .

$$K_{c_2} = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} \quad (2)$$

نلاحظ أن ثابت الاتزان للتفاعل (2) = مقلوب ثابت الاتزان للتفاعل (1) .

$$K_{c_1} \times K_{c_2} = K_{c_1} \times \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = \frac{[O_2]^3}{[O_3]^2} \times \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = 1$$

4- أوجد التركيز المولاري M في الحالات التالية :

- أ (غاز الهيدروجين (H_2) تحت ضغط 10 جو (atm) وعند درجة $0^\circ C$.
- ب (10.0 جرام من غاز الهيدروجين (H_2) في دورق حجمه 1.0 لتر وعند درجة حرارة $0^\circ C$.
- ج (10.0 جرام من غاز الأمونيا (NH_3) في دورق حجمه 2.0 لتر وعند درجة حرارة $0^\circ C$.

الحل :

أ (من القانون العام للغازات نجد .

$$P V = n R T \Rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{P}{R T}$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{(10 \text{ atm})}{(0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) \times (273.16 \text{ K})} = 0.45 \text{ M} = 0.45 \text{ mol/L}$$

ب) من العلاقة $(n = \frac{m}{M})$ أي عدد المولات = $\frac{\text{الكتلة}}{\text{الوزن الجزيئي}}$.

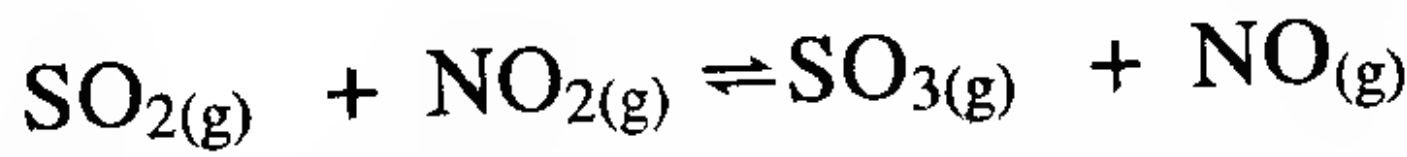
عدد مولات الهيدروجين = $\frac{10 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}} 2.0} = 5.0 \text{ مول}$.

التركيز المولاري = $\frac{n}{V} = \frac{5.0 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 5.0 \text{ مول/لتر}$.

ج) عدد مولات الأمونيا = $\frac{10.0 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}} 17.0} = 0.59 \text{ مول}$.

التركيز المولاري = $\frac{n}{V} = \frac{0.59 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.59 \text{ مول/لتر}$.

5- درس التفاعل الكيميائي التالي عند درجة حرارة ما :



وتبين أنه يحوي 0.6 مول من SO_2 و 0.3 مول من NO_2 و 1.1 مول

من SO_3 و 0.80 مول من NO في وعاء سعته 1 لتر .

أ) اكتب ثابت اتزان التفاعل . ب) احسب ثابت الاتزان .

ج) إذا وضعت الكميات السابقة في وعاء حجمه 2.0 لتر فهل يؤثر ذلك في ثابت الاتزان ؟

الحل :

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3] [\text{NO}]}{[\text{SO}_2] [\text{NO}_2]} \quad (\text{ أ })$$

$$K_c = \frac{\left[\frac{1.1}{1.0} \right] \left[\frac{0.8}{1.0} \right]}{\left[\frac{0.6}{1.0} \right] \left[\frac{0.3}{1.0} \right]} = 4.89 \quad (\text{ ب })$$

ج) بما أن : عدد المولات المتفاعلة = عدد المولات الناتجة أي أن :

$\Delta n = 0$. إذن ليس للحجم تأثير على قيمة ثابت الاتزان K_c .

6 - لدينا النظام الكيميائي الغازي المتزن التالي : $A + B \rightleftharpoons C + D$
إذا كان التركيز الابتدائي للمواد المتفاعلة (A) ، (B) هو 1.0 M ، 2.0 M
على التوالي، وبلغ تركيز المادة (B) عند الاتزان 1.5 M . احسب ثابت
الاتزان K_c لهذا النظام .

الحل :

	A	+	B	\rightleftharpoons	C	+	D	
t = 0	1.00		2.00		0		0	التركيز الابتدائي
Δ	- x		- x		+ x		+ x	
at eq.	(1.00 - x)		(2.00 - x)		x		x	التركيز عند الاتزان
	0.5		1.50		0.5		0.5	التركيز عند الاتزان

ولكي نستطيع إيجاد قيمة K_c لهذا النظام لابد من معرفة قيمة (x) وحيث
إنه من المعطيات وجد أن تركيز المادة (B) عند الاتزان = 1.5 فإننا نجد :

$$2.00 - x = 1.50 \Rightarrow x = 2.00 - 1.50 = 0.5$$

$$K_c = \frac{[5.0] [0.5]}{[0.5] [1.5]} = \frac{0.5}{1.5} = 0.33$$

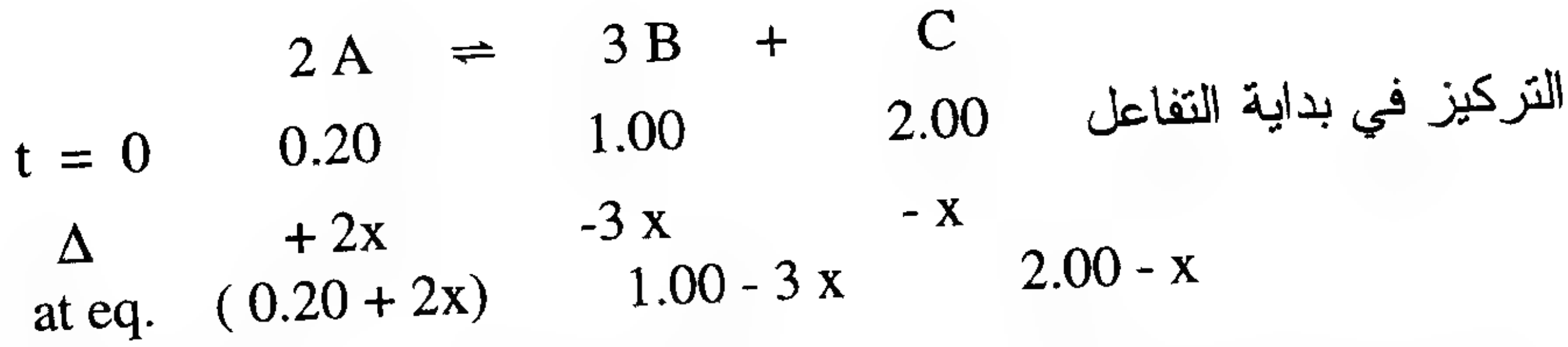
7- عند خلط 0.2 مول من المادة A مع 1.0 مول من المادة B و 2.0
مول من المادة C في إناء حجمه 1.0 لتر حدث التفاعل الغازي المتجانس
واستقرت حالة الاتزان التالية :



وقد أظهرت نتيجة تحليل الخليط المتزن عن وجود 0.6 مول من المادة A
في وعاء التفاعل . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

الحل :

من المعلومات المتوفرة لدينا نلاحظ زيادة المادة A حيث إن كميتها كانت 0.2 مول وعند الاتزان أصبحت 0.6 مول . وهذا يعني زيادة مقدارها (0.6 - 0.2 = 0.4 مول) و يدل هذا على أن التفاعل يسير من اليمين إلى اليسار ونلخص الموقف كما يلي :

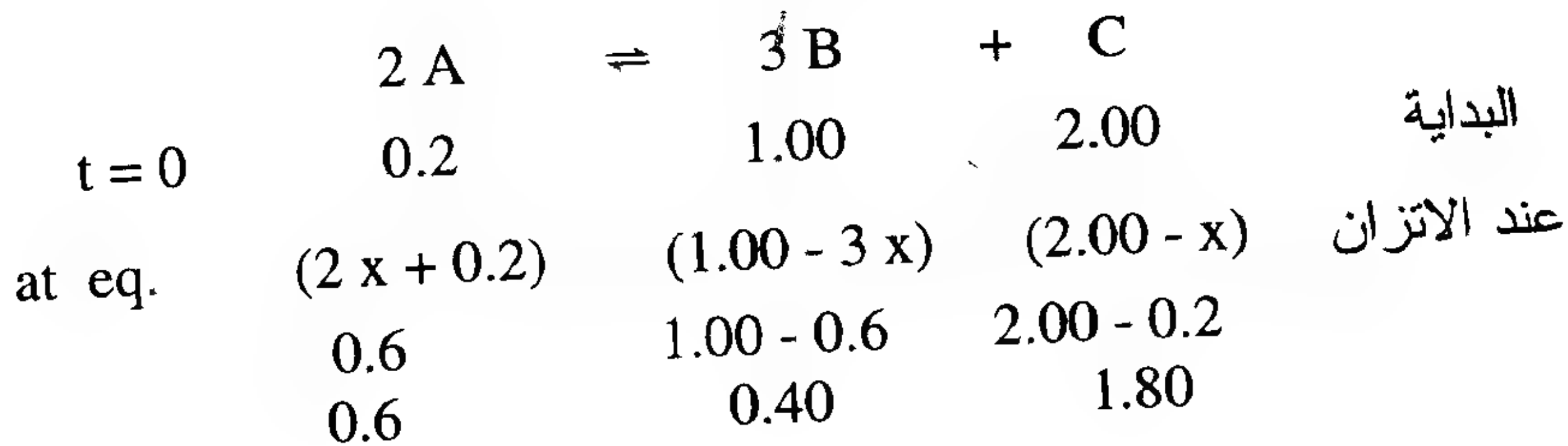


المعادلة توضح أنه كلما تفاعل 1.0 مول من المادة C مع 3 مول من المادة B يتكون لدينا 2.0 مول من المادة A .

لنفرض أنه تفاعل x مول من المادة C فتحتاج إلى 3x من المادة B لتكوين 2x من المادة A . وحيث أن المادة (A) زاد تركيزها من 0.2 مول إلى 0.6 مول ، فيمكن القول إن :

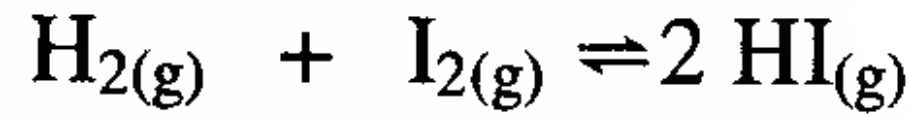
$$\begin{aligned} \therefore 2x &= 0.6 - 0.2 \\ 2x &= 0.4 \\ x &= \frac{0.4}{2} = 0.2 \text{ mol} \end{aligned}$$

ونلخص الموقف الآن في صورته النهائية :



$$K_c = \frac{[B]^3[C]}{[A]^2} = \frac{[0.4]^3[1.80]}{[0.6]^2} = \frac{0.1152}{0.36} = 0.32$$

8-التفاعل المتوازن الآتي عند درجة حرارة 700 م ° له ثابت إتران $K_c=16$.



فإذا وضعنا 2.00 مول من كل من غاز H_2 وغاز I_2 في وعاء حجمه 500 سم³ وسخن الخليط إلى الدرجة 700 م ° حتى استقرت حالة الاتزان . احسب تركيز المواد عند الاتزان .

الحل :

حيث أن عدد المولات المتفاعلة = عدد المولات الناتجة .

أي أن $\Delta n = 0$ ، \therefore ليس للحجم تأثير على الاتزان .

نلاحظ من معادلة الاتزان أن 1.0 مول من غاز I_2 يتحد مع 1.0 مول من غاز H_2 لتكوين 2.0 مول من غاز HI .

لنفرض أن ماتفكك من كل من H_2 , I_2 x مول ، \therefore ما يتكون من HI $2x$ مول ، ونلخص الموقف في الآتي :

	$H_{2(g)}$	+	$I_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 HI_{(g)}$	
t = 0	2.00		2.00		0	التركيز الابتدائي
Δ	- x		-x		+ 2 x	
at eq.	2.00 - x		2.00 - x		2 x	عند الاتزان

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \Rightarrow 16 = \frac{(2x)^2}{(2.00-x)(2.00-x)}$$

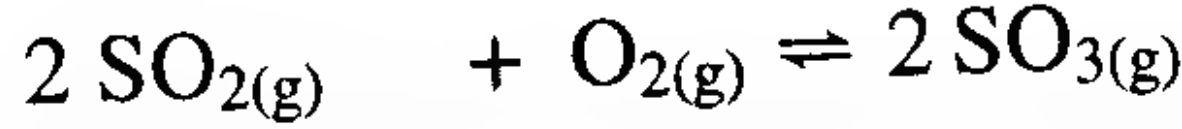
و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين نجد أن :

$$\frac{2x}{2.00-x} = 4 \Rightarrow 0.8 - 4x = 2x \Rightarrow x = \frac{8}{6} = 1.33$$

\therefore عند الاتزان $[I_2] = [H_2] = 2.00 - x = 2.00 - 1.33 = 0.67 \text{ mol}$

$$[HI] = 2x = 2 \times 1.33 = 2.66 \text{ mol}$$

9- في إحدى التجارب لدراسة الاتزان في النظام



عند درجة حرارة 1100°K وجد أنه تفاعل 2.0 مول من SO_2 مع واحد مول O_2 من في إناء حجمه 500 سم³ ونتج 1.60 مول من SO_3 . احسب ثابت الاتزان K_c مع افتراض عدم وجود SO_3 في بداية التفاعل.

الحل :

من معادلة الاتزان نلاحظ أن :

عدد المولات المتفاعلة \neq عدد المولات الناتجة ، وأن $0 \neq \Delta n$

∴ للحجم تأثير على الاتزان .

∴ يتوجب إيجاد تركيز كل من المواد الداخلة والمواد الناتجة في حجم الإناء وهو 500 سم³.

$$\therefore [\text{O}_2] = \frac{1.0 \text{ مول}}{0.5 \text{ لتر}} = 4.0 \text{ مول/لتر} .$$

$$[\text{SO}_2] = \frac{2.0 \text{ مول}}{0.5 \text{ لتر}} = 2.0 \text{ مول/لتر} .$$

$$[\text{SO}_3] = \frac{1.6 \text{ مول}}{0.5 \text{ لتر}} = 3.2 \text{ مول/لتر} .$$

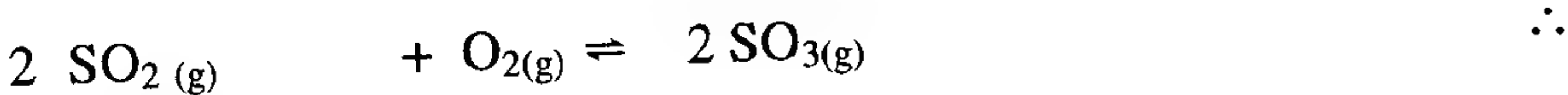
$$K_c = \frac{[\text{SO}_3]}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

	$2 \text{SO}_{2(g)}$	+	$\text{O}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{SO}_{3(g)}$	
t = 0	2.00 M		1.00 M		0	بداية التفاعل
Δ	- x		- x		+ 2 x	التغير
at eq.	2.00 - 2 x		1.00 - x		2 x	عند الاتزان

وحيث إنه عند الاتزان وجد أن عدد مولات SO_3 المتكونة = 1.6 مول ومنها

نستطيع إيجاد قيمة x حيث : $1.6 = 2x \Rightarrow x = 0.8$

∴ نجد عدد المولات عند الاتزان :



2.00 - 1.6	1.00 - 0.8	1.6	عند الاتزان
0.4	0.2	1.6	
$\frac{0.4}{0.5} = 0.8$	$\frac{0.2}{0.5} = 0.4$	$\frac{1.6}{0.5} = 3.2$	∴ التركيز عند الاتزان

بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان فإننا نجد قيمة K_c :

$$K_c = \frac{[3.2]^2}{[0.8]^2 [0.4]} = \frac{10.24}{0.256} = 40$$

10- ثنائي أكسيد النيتروجين NO_2 غاز بني محمر، و عندما تنخفض درجة حرارته فإنها تساعد على التفاعل لإعطاء رابع أكسيد النيتروجين N_2O_4 وهو غاز عديم اللون ، والتفاعل هو :



وضعت كمية مقدارها 0.235 جرام من ثنائي أكسيد النيتروجين في دورق محكم الإغلاق حجمه 100 سم³ وتركته لفترة زمنية عند درجة حرارة 55 م° حتى استقرت حالة الاتزان ووجد أن ماتبقى في الدورق من غاز NO_2 وزن 0.115 جرام . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

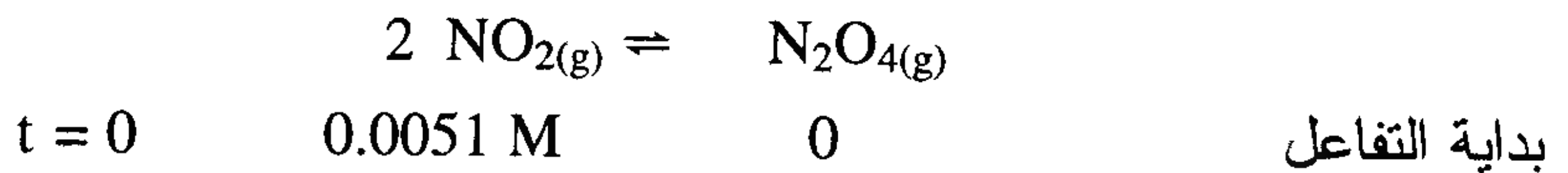
الحل :

في هذه المسألة الكميات المتفاعلة والمتبقية بعد حصول الاتزان أعطيت بوحدة الجرام ، و لحساب ثابت الاتزان يجب أن تكون الكميات معبراً عنها بوحدة المول ، لذلك يتوجب تحويل الوزن بالجرامات إلى مولات .

$$\therefore \text{عدد المولات عند بداية التفاعل من } NO_2 = \frac{0.235 \text{ جرام}}{46 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.0051 \text{ مول}$$

$$\therefore \text{عدد المولات عند الاتزان من } NO_2 = \frac{0.115 \text{ جرام}}{46 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.0025 \text{ مول}$$

والفرق بينها يعطى ماتم تحويله من NO_2 إلى N_2O_4 = 0.0026 مول
ونلخص الموقف كما يلي :



$$\begin{array}{ccc} \leftarrow 2x & + x & \Delta \\ \text{at eq.} & 0.0051 - 2x & x \end{array}$$

ويمكن إيجاد قيمة x حيث أن : $0.0026 = 2x$

$$0.0013 = \frac{0.0026}{2} = x \quad \therefore$$

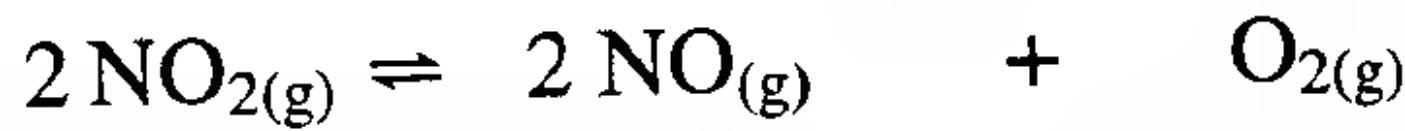
وحيث إن حجم الوعاء = 0.1 لتر .

$$M \quad 0.025 = \frac{0.0025}{0.1} = [\text{NO}_2] \quad \therefore \text{تركيز}$$

$$M \quad 0.013 = \frac{0.0013}{0.1} = [\text{N}_2\text{O}_4] \quad \text{تركيز}$$

$$\therefore K_c = \frac{(0.013)}{(0.025)^2} = \frac{0.013}{0.000625} = 20.8$$

11- لدى دراسة النظام المتزن التالي .



وضعت كمية من NO_2 في دورق تحت ضغط بلغ 1.00 جو (atm) وبعد استقرار حالة الاتزان أصبح الضغط داخل الدورق 1.40 جو (atm) .
احسب K_p لهذا النظام .

الحل :

نلخص الموقف كمايلي :

$$\begin{array}{ccccccc} 2\text{NO}_{2(g)} & \rightleftharpoons & 2\text{NO}_{(g)} & + & \text{O}_{2(g)} & & \\ \text{t} = 0 & 1.0 \text{ atm.} & 0 & & 0 & \text{بداية التفاعل} & \\ \Delta & -2P & +2P & & +P & & \\ \text{at eq.} & 1.00 - 2P & +2P & & +P & \text{عند الاتزان} & \end{array}$$

من قانون دالتون للضغوط الجزئية نجد :

$$P_t = P_{\text{NO}_2} + P_{\text{NO}} + P_{\text{O}_2}$$

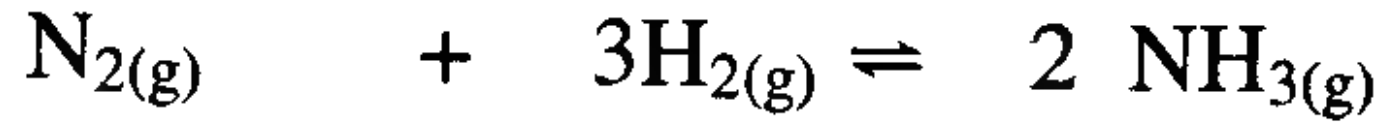
وحيث إن الضغط الكلي للخليط في الوعاء = 1.40 جو . فإننا نجد قيمة P بالتعويض في العلاقة أعلاه :

$$\therefore (P) + (2P) + (1.00 - 2P) = 1.4 \text{ جو (atm.)}$$

$$\therefore P = 0.4 \text{ atm جو}$$

$$K_p = \frac{(P_{NO})^2 (P_{O_2})}{(P_{NO_2})^2} = \frac{(0.8)^2 (0.4)}{(0.2)^2} = \frac{0.256}{0.04} = 6.40$$

12- ليكن التفاعل التالي :



عند خلط H_2 , N_2 بنسبة مولية (3 : 1) و عند ضغط يبلغ 100 جو (atm) ودرجة حرارة تبلغ 300 م ° ، كانت النسبة المئوية الحجمية للأمونيا % 52.0 عند الاتزان .

(آ) كم تبلغ الضغوط الجزئية لكل من NH_3 , N_2 , H_2 عند الاتزان .
(ب) احسب K_c , K_p لهذا النظام .

الحل :

الضغط الكلي للخليط = مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكوّنة للخليط

وطبقا لقانون دالتون نجد أن : $P_t = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$
وحيث إن النشادر يشغل 52% حجما يكون :

$$\therefore \text{ضغط النشادر الجزئي} = 100 \text{ جو} \times \frac{52}{100} = 52 \text{ جو}$$

\therefore الضغط الجزئي لغازي N_2 , H_2 = الضغط الكلي - الضغط الجزئي للنشادر

$$= 100 - 52 = 48 \text{ جو .}$$

ونظراً إلى أن نسبة الجزيئات ($N_2 : H_2 = 1 : 3$)، يكون الكسر المولي للهيدروجين

$\frac{3}{4}$ وللنيتروجين $\frac{1}{4}$ (لأن مجموع عدد المولات يساوي أربعة) .

$$\therefore \text{الضغط الجزئي } H_2 = 48 \text{ جو} \times \frac{3}{4} = 36 \text{ جو .}$$

$$\therefore \text{الضغط الجزئي } N_2 = 48 \text{ جو} \times \frac{1}{4} = 12 \text{ جو .}$$

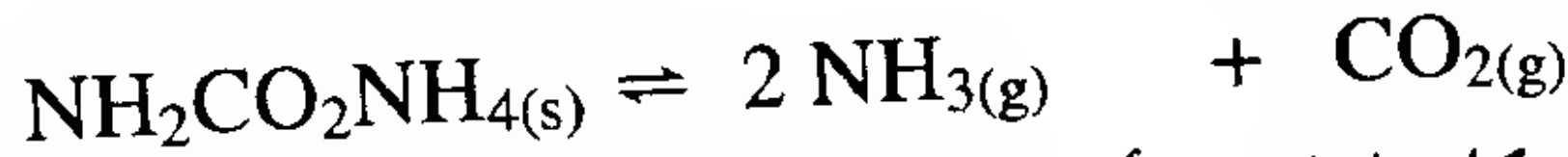
$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} = \frac{(52)^2}{(12)(36)^2} = \frac{2704}{559872} = 4.83 \times 10^{-3} \quad (\text{ب})$$

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n_g} ; \Delta n_g = 2 - (1+3) = -2$$

ومن معادلة ثابت الاتزان نجد :

$$K_c = 4.83 \times 10^{-3} \left(\frac{1}{0.0821 \times 573} \right)^{-2} = 10.7$$

13- تستقر حالة الاتزان التالية :



عندما توضع كاربامات الأمونيوم في إناء مفرغ ، وعند درجة حرارة ما بلغ الضغط الكلي للنظام 150 جو (atm) عند الاتزان .

(آ) ماهي الضغوط الجزئية لكل من NH_3 و CO_2 .

(ب) احسب K_p لهذا النظام .

(ج) إذا حدث الاتزان عند درجة 127 م° احسب K_c .

الحل :

(آ) هذا النظام المتزن نظام غير متجانس حيث إن المواد متواجدة في طورين غازي وصلب ، فإن ثابت الاتزان يعبر عنه كما يلي

$$K_p = (P_{NH_3})_g^2 (P_{CO_2})_g$$

وبما أن قانون دالتون ينص على أن : الضغط الكلي يساوي مجموع الضغوط الجزئية للغازات المكونة للنظام وتحدد قيمة كل منها بنسبة عدد جزيئاته في الخليط الغازي .

$$\Delta n_g = 1 + 2 = 3$$

$$\therefore \text{الضغط الجزئي لغاز } NH_3 = 150 \text{ جو} \times \frac{2}{3} = 100 \text{ جو}$$

$$\text{الضغط الجزئي لغاز } CO_2 = 150 \text{ جو} \times \frac{1}{3} = 50 \text{ جو}$$

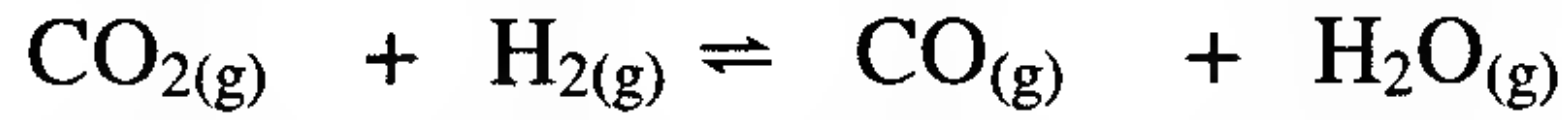
(ب)

$$K_p = (100)^2 (50) = 5.0 \times 10^5$$

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n_g} = 5.0 \times 10^5 \left(\frac{1}{0.0821 \times 400} \right)^3$$

$$K_c = 5.0 \times 10^5 \left(\frac{1}{32.84} \right)^3 = 13.5$$

14- يساوي ثابت الاتزان ($K_p = 4.40$) للنظام الغازي المتزن التالي :



عندما كانت درجة الحرارة 2000°K . احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظام عند درجة الحرارة نفسها .

الحل :

بمعلومية K_p نستطيع أن نجد قيمة K_c من خلال العلاقة :

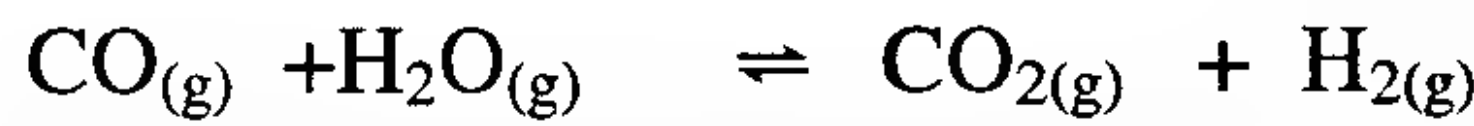
$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 2 = 0$$

و حيث أن $\Delta n_g = 0$ نجد .

$$\therefore K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^0$$

$$K_c = K_p = 4.40$$

15- للتفاعل المتزن الآتي :



كان التركيز عند الاتزان لكل من $(\text{CO})_g$ ، $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ، (0.1 mol/L) وتركيز $\text{CO}_{2(g)}$ ، (0.4 mol/L) وتركيز $(\text{H}_2)_g = 0.1 \text{ mol/L}$. 0.1 mole/L فإذا أضيف 0.3 مول من $(\text{H}_2)_g$ لوعاء حجمه 1.0L . احسب التركيز الجديد لـ $(\text{CO}_2)_g$ عندما تعود حالة الاتزان .



(I) عند الاتزان 0.1 0.1 0.4 0.1 Mol/L

بعد الإضافة 0.1 0.1 0.4 0.4

عند الاتزان II $(0.1+x)$ $(0.1+x)$ $(0.4-x)$ $(0.4-x)$

$$K_c = \frac{[\text{CO}_2]_g [\text{H}_2]_g}{[\text{CO}]_g [\text{H}_2\text{O}]_g}$$

$$K_c = \frac{(0.4 - x)(0.4 - x)}{(0.1 + x)(0.1 + x)} = \frac{(0.4 - x)^2}{(0.1 + x)^2} = 4$$

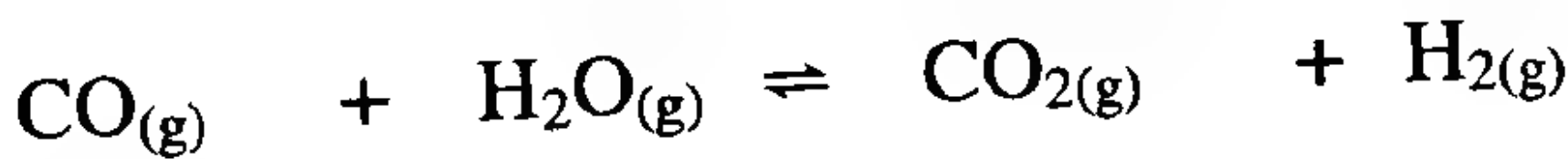
بأخذ الجذر التربيعي للطرفين

$$\therefore 2 = \frac{(0.4 - x)}{(0.1 + x)} \quad 0.2 + 2x = 0.4 - x$$

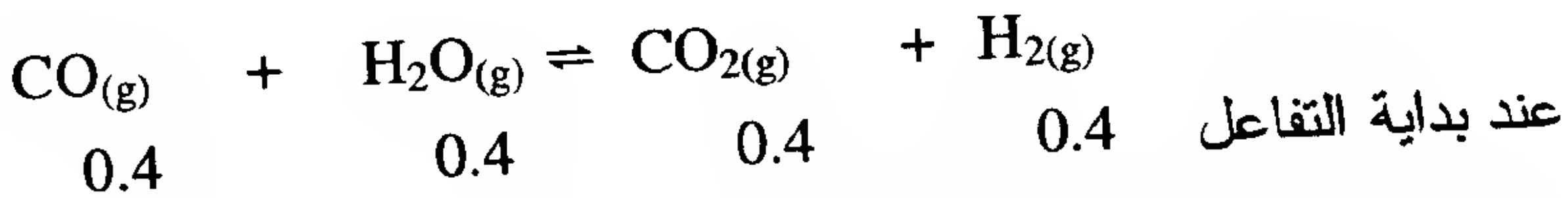
$$\therefore 3x = 0.4 - 0.2 = 0.2 \quad \therefore x = \frac{0.2}{3} = 0.07$$

$$\therefore [\text{H}_2] = [\text{CO}_2] = 0.4 - 0.07 = 0.33 \text{ mol/L}$$

16- عند درجة حرارة 600°K وجد أن ثابت الاتزان للتفاعل التالي يساوي $K_c = 302$ للتفاعل المتوازن التالي .



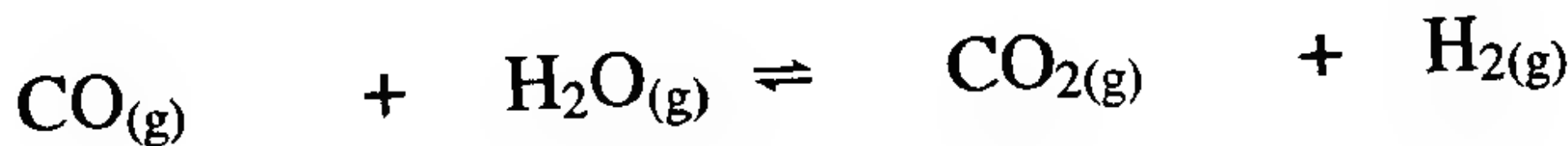
فإذا وضع 0.4 مول من كل من H_2 , CO , H_2O , CO_2 في وعاء سعته 2.0 لتر عند درجة حرارة 600°K ، فكم يكون تركيز كل من هذه الغازات عند حصول الاتزان عند نفس الدرجة من الحرارة .
الحل :



عند بداية التفاعل
نحسب تركيز كل من هذه الجزيئات في الوعاء الذي سعته 2.0 لتر كما يلي :
التركيز = $\frac{0.4 \text{ مول}}{2.0 \text{ ليتر}} = 0.2 \text{ مول / ليتر}$.

نفرض أن x مول تتفاعل من كل من $\text{CO}_{(g)}$ ، H_2O ويتكون x مول من كل من $\text{H}_2(g)$ ، $\text{CO}_{2(g)}$.

نلخص الموقف في الآتي :



عند الاتزان $0.2 + x$ $0.2 + x$ $0.2 - x$ $0.2 - x$

و بالتعويض في قيمة K_c نجد :

$$302 = \frac{(0.2 + x)(0.2 + x)}{(0.2 - x)(0.2 - x)} = \frac{(0.2 + x)^2}{(0.2 - x)^2}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين نجد :

$$17.378 = \frac{0.2 + x}{0.2 - x} \Rightarrow x = \frac{3.2756}{18.378} \therefore x = 0.178$$

$$[CO] = [H_2O] = 0.2 - x = 0.2 - 0.178 = 0.022 \therefore$$

$$[CO_2] = [H_2] = 0.2 + x = 0.2 + 0.178 = 0.378$$

17- وجد أن K_p للنظام الكيميائي غير المتجانس والمتزن التالي يساوي (0.11) :



عند درجة حرارة $77^\circ F$. احسب ثابت الاتزان K_c لهذا النظام عند نفس درجة الحرارة .

الحل :

بما أن النظام غير متجانس ومكون من طورين غاز وصلب ، نجد .

$$K_c = [NH_{3(g)}] [H_2S_{(g)}]$$

$$t_c = \frac{F-32}{1.8} = \frac{77-32}{1.8} = \frac{45}{1.8} = 25^\circ C ; \Delta n_g = 2 - 0 = 2 \text{ مول}$$

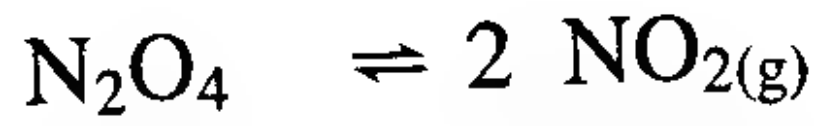
$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

و لإيجاد قيمة K_c نعوض في العلاقة التالية :

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right) = 0.11 \left(\frac{1}{0.0821 \times 298} \right)^2 = 0.11 \left(\frac{1}{24.4658} \right)$$

$$K_c = 0.11 (0.04)^2 = 1.76 \times 10^{-4}$$

18- خليط من N_2O_4 ، NO_2 في حالة اتزان عند الدرجة $25^\circ C$ وضغط كليساوي 85.50 KPa ، فإذا كان ضغط N_2O_4 الجزئي يساوي 57.0 KPa للتفاعل التالي :



فاحسب : (آ) K_p . (ب) K_c . (ج) ΔG° بالكيلو جول .

الحل :

(آ) إيجاد قيمة K_p : يتوجب أولا حساب قيمة الضغط الجزئي لغاز

NO_2 ومن ثم نعوض في علاقة ثابت الاتزان :

$$P_t = P_{N_2O_4} + P_{NO_2}$$

$$85.5 \text{ Kpa} = 57.0 \text{ KPa} + P_{NO_2}$$

$$P_{NO_2} = 85.5 - 57.0 = 28.5 \text{ KPa}$$

بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان التالية نجد قيمة K_p :

$$\therefore K_p = \frac{(P_{NO_2})^2}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(28.5)^2}{(57.0)} = 14.25$$

(ب) إيجاد قيمة K_c : بالتعويض في العلاقة التالية :

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = 2 - 1 = 1.0$$

$$K_c = 14.25 \left(\frac{1}{0.0821 \times 298} \right)^1 = 0.582$$

(ج) لإيجاد قيمة ΔG° نعوض في العلاقة :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$\Delta G^\circ = -2.303 RT \log K_p$$

$$= -2.303 \times 8.314 \times 298 \times \log 14.25$$

$$= -6584.55 \text{ J/mol} = -6.584 \text{ KJ/mol}$$

19- يوجد في وعاء سعته 10.0 لتر خليط من 0.10 مول H_2 ، و 0.10 مول I_2 ، و 0.74 مول من HI في حالة اتزان عند درجة 425 °م . فإذا أضيف إلى هذا النظام المتوازن 0.50 مول من HI فماهي تركيز كل من H_2 ، I_2 ، HI عند الاتزان في الحالة الثانية .

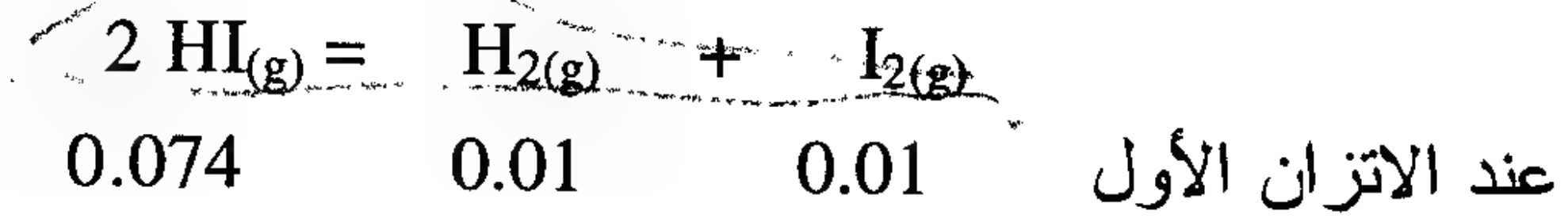
الحل :

أولا نحسب تركيز كل الغازات في الوعاء الذي سعته 10 لتر فيكون :

$$\text{تركيز } [H_2] = [I_2] = \frac{0.10 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.01 \text{ مول/لتر} .$$

$$\text{وتركيز } [HI] = \frac{0.74 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.074 \text{ مول/لتر} .$$

إن اتزان النظام في الحالة الأولى يكون على الصورة التالية :



ومنها نحسب K_c لهذا النظام عند هذه التركيز .

$$K_c = \frac{(0.01)(0.01)}{(0.074)^2} = 1.821 \times 10^{-2}$$

وعند إضافة كمية جديدة من HI يصبح عدد المولات كما يلي :

$$\text{عدد مولات HI} = 0.74 + 0.5 = 1.24 \text{ مول}$$

$$\text{وتركيزها الجديد} = \frac{1.24 \text{ مول}}{10 \text{ لتر}} = 0.124 \text{ مول/لتر} .$$

وعند زيادة تركيز HI فإن النظام سوف تحدث فيه عملية انزياح وعدم استقرار الأمر الذي يؤدي إلى تفكك HI إلى H_2 ، I_2 ويستتب الاتزان من جديد وبذلك تصبح التركيز الجديدة كما يلي :

$$[HI] = 0.124 - 2x$$

$$[H_2] = [I_2] = 0.01 + x$$

إن قيمة K_c هي نفسها في الحالتين لعدم تغير درجة الحرارة .

∴ نعوض في معادلة ثابت الاتزان التالية لإيجاد قيمة x .

$$K_c = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2}$$
$$1.82 \times 10^{-2} = \frac{(0.01+x)(0.01+x)}{(0.124-2x)^2}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة وبعد حل المعادلة الناتجة نجد :

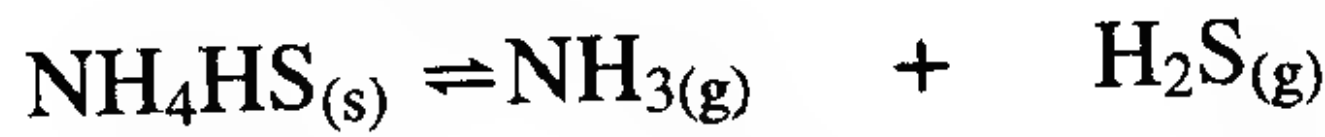
$$0.135 = \frac{0.01+x}{0.124-2x} \Rightarrow x = 0.0053$$

∴ تركيز الاتزان الجديدة هي كالآتي :

$$[HI] = 0.124 - 2x = 0.124 - 0.0106 = 0.1134 \text{ M}$$

$$[H_2] = [I_2] = 0.01 + x = 0.01 + 0.0053 = 0.0153 \text{ M}$$

20- وضـع ملح صلب من $NH_4HS_{(s)}$ في وعاء وتحلل بالحرارة إلى $H_2S_{(g)}$ ، $NH_{3(g)}$ على صورة النظام المتزن التالي :

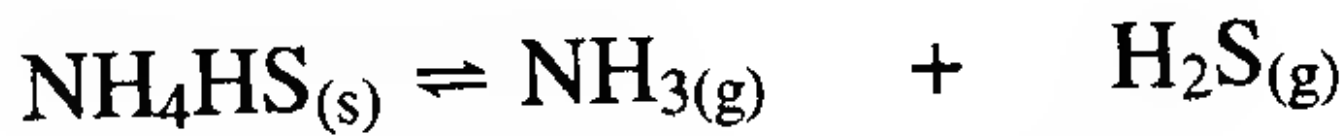


ونـتـج عنه ضغط كلي مقداره 0.659 جو (atm) . فإذا أضيفت كمية

من NH_3 إلى الخليط يصبح الضغط الكلي للخليط عند الاتزان مساويا

1.250 جو (atm) . كم يكون الضغط الجزئي الجديد لغاز H_2S عند الاتزان ؟

الحل :



$$K_p = (P_{NH_3})(P_{H_2S})$$

الضغط الكلي في الحالة الأولى = مجموع الضغوط الجزئية للغازات فقط في الخليط
وتكون قيمة كل منها متناسبة مع عدد مولاتها في الخليط .

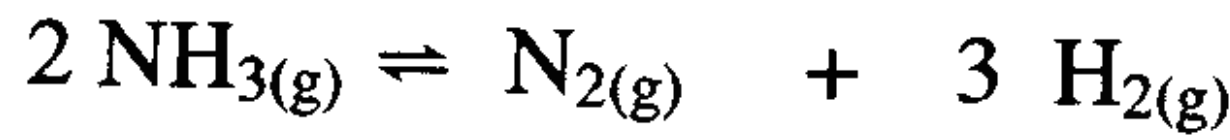
$$P_{NH_3} = P_{H_2S} = \frac{0.659}{2} = 0.3295 \text{ atm} \quad \therefore \text{الضغط الجزئي}$$

$$\therefore K_p = (0.3295)(0.3295) = 0.1286 \quad \text{وبالتعويض نجد قيمة } K_p$$

عندما يتغير الضغط الكلي نتيجة لزيادة ضغط NH_3 الناجم عن إضافتها، فإن:
الضغط الناجم عن زيادة الأمونيا $\text{NH}_3 = 1.250 - 0.659 = 0.591$ جو
وعليه يصبح : ضغط الأمونيا الجديد $0.9205 = 0.3295 + 0.5910$ جو .
و يحافظ النظام على قيمة ثابت الاتزان لأن درجة الحرارة لم تتغير .
∴ بالتعويض في معادلة ثابت الاتزان نوجد قيمة الضغط الجديد الناتج بافتراض
أن $x = P_{\text{H}_2\text{S}}$ ، و نجد :

$$0.1286 = (0.9052)(x) \Rightarrow x = \frac{0.1286}{0.9205} = 0.1397 \text{ atm}$$

21- نظام كيميائي متزن على صورة :



في بداية التفاعل وضع 0.01 مول من الأمونيا في وعاء سعته 1.0 لتر
وبعد حدوث الاتزان نتج 0.056 جرام من $\text{N}_{2(g)}$. احسب تركيز كل
من NH_3 , H_2 , N_2 عند الاتزان واحسب K_c . إذا حدث الاتزان عند
درجة حرارة 100°C ، فما هي قيمة K_p ؟

الحل : لكي نحسب قيمة K_c نعوض في العلاقة :

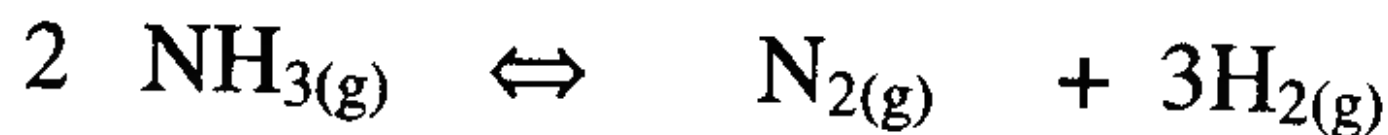
$$K_c = \frac{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}{[\text{NH}_3]^2} \dots\dots\dots (1)$$

وعليه يجب أن نحسب التركيز عند الاتزان وحيث إن وزن النيتروجين الناتج عند
الاتزان معلوم ، ∴ نوجد عدد المولات ثم نحسب التركيز .

$$\text{عدد مولات } (\text{N}_2) \text{ عند الاتزان} = \frac{0.056 \text{ جرام}}{\frac{\text{جرام}}{\text{مول}} 28} = 0.002 \text{ مول}$$

$$\text{التركيز} = \frac{0.002 \text{ مول}}{1.0 \text{ لتر}} = 0.002 \text{ مول}$$

ونلخص الموقف في الآتي :



ت = 0	0.01	0	0
بداية التفاعل	- 2 x	+x	+3x
Δ			
at eq. عند الاتزان	0.01 - 2 x	+x	+ 3 x

وحيث إن قيمة $x =$ تركيز N_2 في الوعاء عند الاتزان
 $\therefore 3(0.002) = 0.002$
 $0.01 - 0.002 \times 2$

التركيز عند الاتزان 0.006 0.002 0.006

نعوض في العلاقة (1) :

$$K_c = \frac{[0.002][0.006]^3}{[0.006]^2} = 1.2 \times 10^{-5}$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \Delta n = 4 - 2 = 2$$

$$T = 273 + 100$$

$$K_p = 1.2 \times 10^{-5} (0.0821 \times 373.15)^2 = 1125.34 \times 10^{-5}$$

22- إذا تفاعل 0.5 مول من الهيدروجين H_2 مع 127.0 جرام من اليود I_2 عند 448 م° في وعاء سعته 2.64 جالون (سبق تفريغه) وعند هذه الدرجة كان ثابت الاتزان $K_c = 50$. احسب :

- (1) قيمة ثابت الاتزان K_p .
- (2) الضغط الكلي في الوعاء.
- (3) عدد مولات I_2 غير المتفاعلة عند الاتزان.
- (4) الضغط الجزئي لكل مكونات الخليط عند الاتزان.

الحل :

نقوم أولاً بإجراء التحويلات المناسبة

$$\text{عدد مولات } (I_2) = \frac{127.0 \text{ جرام}}{254.0 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.5 \text{ مول}$$

$$\text{حجم الوعاء} = 2.64 \text{ جالون} \times \frac{3.79 \text{ لتر}}{\text{جالون}} = 10.0 \text{ لتر}$$

$$T = 273 + 448 \text{ C} = 721 \text{ K}$$

معادلة التفاعل تكون على الصورة التالية :



(1) لإيجاد قيمة K_p نعوض في العلاقة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \Delta n = 2 - 2 = 0$$

حيث أن

$$K_p = K_c = 50 \quad \therefore$$

(2) لإيجاد الضغط الكلي للخليط :

$$\therefore P_i \times 10 \text{ L} = 1.0 \text{ mol} \times 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 721 \text{ K}$$

$$P_i = \frac{1.0 \times 0.0821 \times 721}{10} = 5.92 \text{ atm}$$

(3) لحساب عدد مولات I_2 غير المتفاعلة نجد :

	$\text{H}_{2(g)}$	+	$\text{I}_{2(g)}$	\rightleftharpoons	$2 \text{ HI}_{(g)}$	
$t = 0$	0.5		0.5		0	بداية التفاعل
Δ	-x		-x		+2x	
at eq.	0.5 - x		0.5 - x		2x	عند الاتزان

$$K_c = \frac{(2x)^2}{(0.5 - x)^2} = 50 \quad \therefore 7.07 = \frac{2x}{0.5 - x}$$

بأخذ الجذر التربيعي لطرفي المعادلة : H_2

$$7.07 = \frac{2x}{0.5 - x} \Rightarrow x = \frac{3.535}{0.07} = 0.389$$

\therefore عدد مولات I_2 المتبقية (غير المتفاعلة) عند الاتزان :

$$0.5 - x = 0.5 - 0.389 = 0.11 \text{ mol}$$

عدد المولات عند الاتزان :

$$\text{H}_2 = \text{I}_2 = 0.11 \text{ mol}$$

$$HI = 2x = 2 \times 0.389 = 0.778 \text{ mol}$$

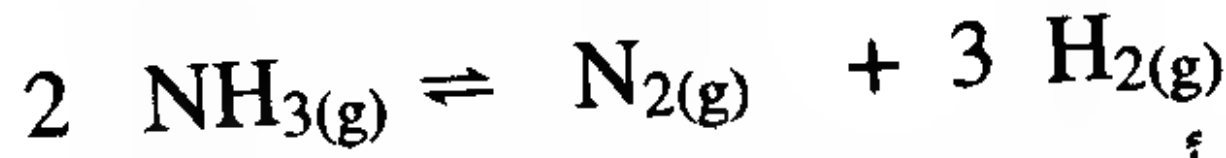
وحيث إن الضغط الكلي للخليط = 5.92 atm فإن الضغوط الجزئية تتوزع بنسبة عدد مولاتها ، ونجد بالحساب أن :

$$P_{H_2} = P_{I_2} = \frac{0.11}{1.0} \times 5.92 = 0.65 \text{ atm}$$

$$P_{HI} = \frac{0.778}{1.0} \times 5.92 = 4.6 \text{ atm}$$

23- وضع 3.4 جرام من غاز الأمونيا (NH_3) في وعاء سعته 1.0 لتر عند درجة حرارة قدرها 100 م° ، بفرض أنه لا يحدث تفكك .

أ- احسب الضغط داخل الوعاء للخليط معبراً عنه بوحدة (KPa) . إذا تغيرت درجة الحرارة وحدث تفكك لغاز الأمونيا طبقاً للمعادلة التالية :



وعند الاتزان وجد أن غاز النيتروجين يزن 0.84 جرام .

ب- احسب درجة الحرارة (معبراً عنها بالدرجة المئوية) التي يحدث عندها التفكك إذا علم أن $K_p = 1.197$.

الحل :

$$A- \text{ قبل التفكك } n = \frac{m}{M} = \frac{3.4}{17} = 0.2 \text{ mol}(NH_3)$$

ونعوض في القانون العام للغازات : $P V = n R T$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0.2 \text{ mol} \times 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 373 \text{ K}}{1.0 \text{ L}} = 6.12 \text{ atm}$$

$$= 6.12 \text{ atm} \times 101.5 \frac{\text{KPa}}{\text{atm}} = 622 \text{ KPa}$$

$$B- (i) \text{ عدد مولات } N_2 = \frac{0.84 \text{ جرام}}{28 \frac{\text{جرام}}{\text{مول}}} = 0.03 \text{ مول}$$



t=0	0.2	0	0	بداية التفاعل
Δ	-2x	+x	+3x	التغير
at equi	0.2 - 2x	x	3x	عند الاتزان
	0.2 - 0.06	0.03	0.09	عند الاتزان
	0.14	0.03	0.09	
عدد المولات الكلية	0.26 = 0.09 + 0.03 + 0.14			=
مول				

(ii) حيث إن حجم الوعاء = 1.0 لتر ، فإن :

تركيز \therefore

$$[N_2] = 0.03 \text{ mol/L}$$

$$[H_2] = 0.09 \text{ mol / L}$$

$$[NH_3] = 0.14 \text{ mol/ L}$$

$$\therefore K_c = \frac{(0.03)(0.09)^3}{(0.14)^2} = 1.12 \times 10^{-3}$$

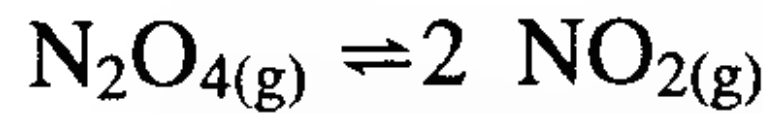
(iii) درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك تحسب كما يلي :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = 4 - 2 = 2$$

$$1.197 = 1.12 \times 10^{-3} (0.0821 \times T)^2$$

$$T = 398.19 \text{ K} \Rightarrow t = 125 \text{ } ^\circ\text{C}$$

24 - يتفكك رابع أكسيد النيتروجين طبقا للمعادلة التالية :

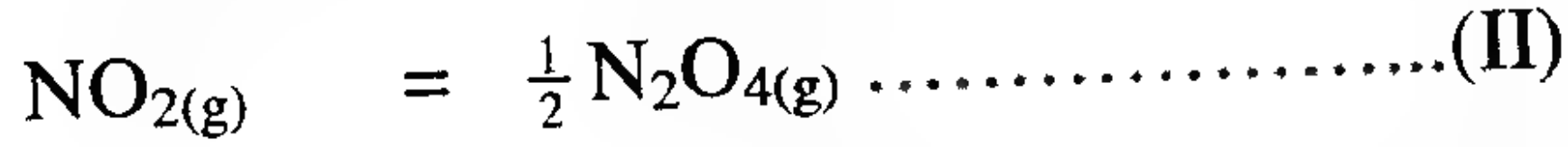
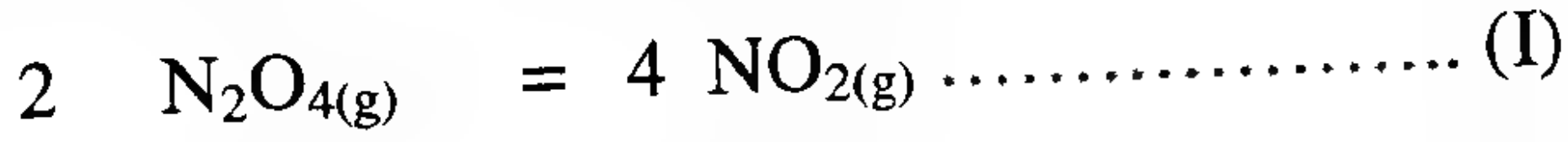


عند درجة حرارة وضغط كلي قدره 10.0 جو (atm) ، كانت نسبة تفكك غاز $N_2O_{4(g)}$ تساوي 40 % . وبفرض أن حجم الوعاء يساوي 1 لتر .

(1) احسب K_p لهذا النظام .

(2) إذا كانت $K_c = 0.3$ ، فاحسب درجة الحرارة معبراً عنها بسلم الدرجات المئوية التي يحدث عندها التفكك .

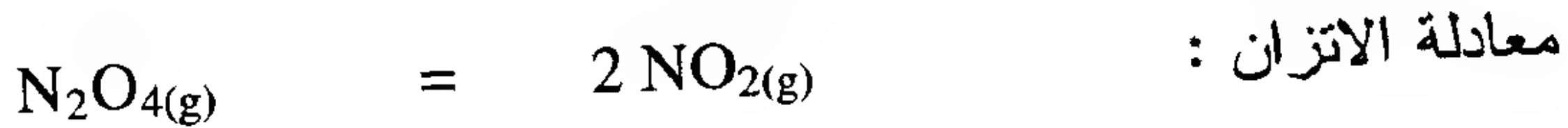
(3) إذا كتب تفاعل النظام المتزن على إحدى الصورتين التاليتين :



فاحسب قيمة K_c في كلتا الحالتين .

الحل :

(1) نفرض أن مقدار ما يتفكك = x



	بداية التفاعل	
$t = 0$	1.0	0
Δ	$-x$	$+ 2x$
	عند الاتزان	
at eq.	$1-x$	$2x$
الكسر المولي	$\frac{1-x}{1+x}$	$\frac{2x}{1+x}$
المولات الكلية	$n_t = 1-x$	$+ 2x = 1+x$
الضغط الجزئي	$\frac{1-x}{1+x} P_t$	$\frac{2x}{1+x} P_t$

$$P_t = 10 \text{ atm} \quad x = 10 \text{ atm} \times \frac{40}{100} = 4$$

$$K_p = \frac{(P_{NO_2})}{(P_{N_2O_4})} = \frac{(P_t \frac{2\alpha}{1-\alpha})^2}{(P_t \frac{1-\alpha}{1+\alpha})} = \frac{P_t \cdot 4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)}$$

$$K_p = \frac{P_t \cdot 4\alpha^2}{(1-\alpha^2)} = \frac{10 \times 4 \times 16}{1-0.16} = 7.62$$

$$\Delta n_g = 2 - 1 = 1$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g}$$

$$7.62 = 0.3(0.0821 \times T)$$

$$T = \frac{7.62}{0.3 \times 0.0821} = 309.76 \text{ K}$$

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = 309.76 - 273 = 36.76 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

$$k_c' = (k_c)^2 = (0.3)^2 = 0.09 \dots \dots \dots \text{الحالة الأولى (I)}$$

$$k_c'' = \sqrt{\frac{1}{k_c}} = \sqrt{\frac{1}{0.3}} = 1.823 \dots \dots \dots \text{الحالة الثانية (II)}$$

25 - تفكك (تحلل) 6.8 جرام من غاز الأمونيا NH_3 طبقاً للمعادلة التالية :



عند درجة حرارة معينة وضغط كلي قدره 10.0 جو كانت النسبة المئوية للتفكك 30% احسب :

(1) ثابت الاتزان K_p .

(2) اذا كان $K_c = 4.3 \times 10^{-3}$ ، فاحسب درجة الحرارة التي يحدث عندها التفكك بوحدة (F°) .

(3) أوجد قيمة K_C للتفاعل اذا كتبت معادلته بالشكل .



الحل :

(1) من قانون دالتون نجد :

$$P_t = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2}$$

$$P_{\text{NH}_3} = 10 \text{ atm} \times \frac{30}{100} = 3.0 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} + P_{\text{H}_2} = 10 \text{ atm} - 3.0 \text{ atm} = 7.0 \text{ atm}$$

$$P_{\text{N}_2} = 7.0 \text{ atm} \times \frac{1}{4} = 1.75 \text{ atm}$$

$$P_{\text{H}_2} = 7.0 \text{ atm} \times \frac{3}{4} = 5.25 \text{ atm}$$

لإيجاد قيمة K_P نعوض في العلاقة :

$$K_P = \frac{(P_{\text{N}_2})(P_{\text{H}_2})^3}{(P_{\text{NH}_3})^2} = \frac{(1.75)(5.25)^3}{(3.0)^2} = 28.137$$

(2) لإيجاد قيمة T نعوض في العلاقة :

$$K_P = K_C(RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = (1+3) - 2 = 2$$

$$28.137 = 4.5 \times 10^{-3} (0.082 \times T)^2$$

$$28.137 = 3.033 \times 10^{-5} T^2$$

$$T^2 = \frac{28.137}{3.033 \times 10^{-5}} = 927695.35 \Rightarrow T = \sqrt{927695.35} = 965.24 \text{ K}$$

$$t \text{ } ^\circ\text{C} = 965.24 - 273 = 690 \text{ } ^\circ\text{C}$$

ولإيجاد القيمة على مقياس F نعوض في العلاقة :

$$t \text{ } ^\circ\text{F} = \frac{9}{5} t \text{ } ^\circ\text{C} + 32 = \frac{9}{5} \times 690 + 32 = 1274 \text{ } ^\circ\text{F}$$

$$K'C = \sqrt{Kc} = 6.55 \times 10^{-2} \quad (3)$$

(26) لديك التفاعل المتزن التالي :



حيث ($K_p = 7.13$) عند درجة الحرارة 25 °م . احسب ΔG° لهذا التفاعل بالكيلوجول .

الحل :

$$\Delta G^\circ = -R T \ln K_p \quad \text{باستخدام العلاقة}$$

نستطيع أن نجد قيمة ΔG° بتطبيق العلاقة مباشرة :

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad \text{ثابت الغاز}$$

$$T = 273 + 25 = 298 \text{ K}$$

نعوض في العلاقة

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= -(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 298 \text{ K}) \ln 7.13 \\ &= -4832.8 \text{ J/mol} \\ &= -4832.8 \text{ J} \times \left(\frac{1 \text{ KJ}}{1000 \text{ J}} \right) = -4.870 \text{ KJ/mol} \end{aligned}$$

(27) تفاعل متزن على صورة :



إذا علم أن ΔG° عند الدرجة 727 °م تساوي (-10.36 kJ/mol) ،

فما قيمة ثابت الاتزان لهذا التفاعل K_p عند درجة الحرارة نفسها .

الحل :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$-10.36 \times 10^3 \text{ J/mol} = -(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}) \times (1000 \text{ K}) \ln K_p$$

$$10360 \text{ J/mol} = -(8314 \frac{\text{J}}{\text{mol}}) \ln K_p$$

$$\ln K_p = \frac{10360}{8314} = 1.246$$

$$K_p = \text{anti log } \frac{1.246}{2.303} = \text{anti log } 0.541$$

$$K_p = 3.47$$

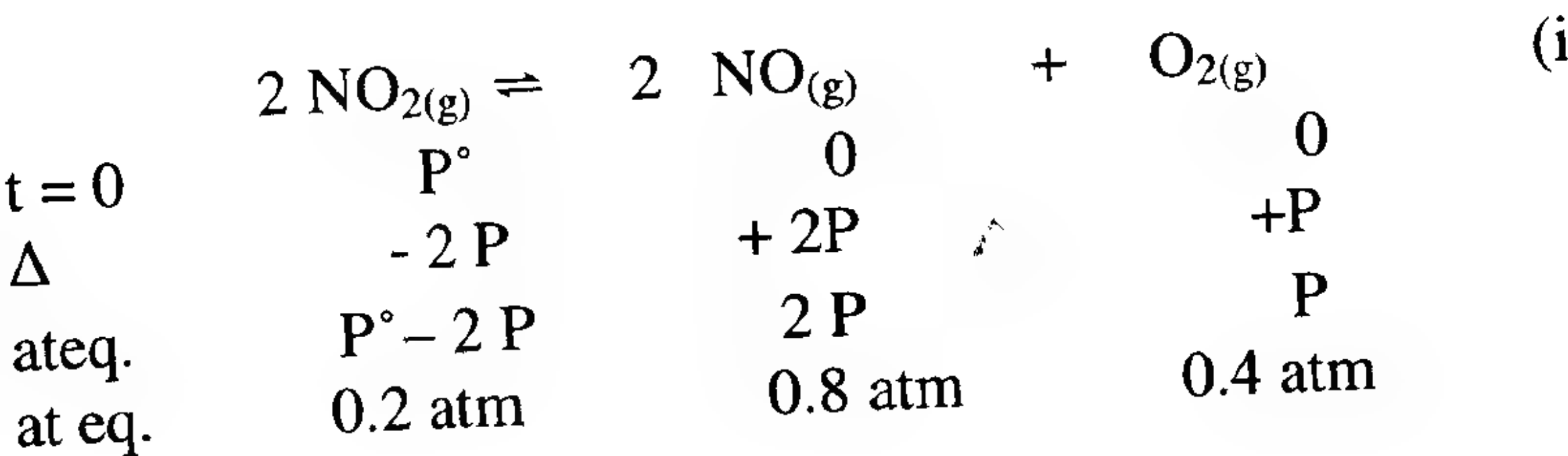
(28) وضعت كمية من غاز NO_2 في وعاء عند ضغط قدره (0.0 atm) ودرجة حرارة T كلفن . وبعد أن وصل التفاعل إلى حالة الاتزان وجد أن الضغط الكلي يساوي (1.4 atm)، فإذا كان التفاعل قد تم وفق المعادلة :



احسب مايلي :

- (1) قيمة ثابت الاتزان K_p عند الدرجة T .
- (2) احسب درجة الحرارة (بوحدة $^\circ\text{F}$) التي تم عندها الاتزان إذا علمنا أن ($K_c = 0.075$) .
- (3) أوجد قيمة طاقة جيبس القياسية (ΔG°) لهذا التفاعل .
- (4) حدد جهة انزياح التفاعل المتوازن السابق :
(أ) عند زيادة الضغط الكلي المطبق على النظام .
(ب) عند إضافة كمية من الأكسجين للتفاعل الكيميائي المتزن .
- (5) إذا كانت قيمة ($\Delta H_r^\circ = 114.1 \text{ KJ}$) للتفاعل السابق فاحسب قيمة ΔE_r° التي تمثل كمية الحرارة تحت حجم ثابت .

الحل :



حيث تم حساب الضغط عند الاتزان من قانون دالتون :

الضغط الكلي = مجموع الضغوط الجزئية

$$P_t = (P^\circ - 2P) + 2P + P$$

$$P_t = P^\circ + P = 1.40 \text{ atm} \Rightarrow P = 1.40 - 1.0 = 0.4 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{(P_{O_2})(P_{NO})^2}{(P_{NO_2})^2} = \frac{(0.4)(0.8)^2}{(0.2)^2} = 6.40$$

(ii) من العلاقة التالية نحسب درجة الحرارة :

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = 3 - 2 = 1$$

$$6.40 = 0.075(0.0821 \times T)^1$$

$$\therefore T = 1039.4 \text{ K} \Rightarrow t = 1039.4 - 273 = 766.4^\circ \text{C}$$

(iii) حساب طاقة جيبس القياسية :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$$

$$= - (8.314) (1039.4) \ln 6.4 = - 16.041 \text{ KJ/mol}$$

(iv) (أ) زيادة الضغط الكلي : بما أن $\Delta n > 0$

فالتفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار (أي إلى جهة المواد الأولية) .

(ب) زيادة كمية الأكسجين إلى النظام المتزن تجعل التفاعل ينزاح من اليمين إلى اليسار (أي باتجاه اليسار) .

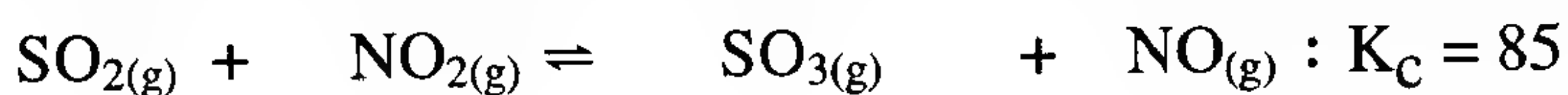
(v)

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_{\text{gas}} RT$$

$$114.1 \text{ KJ} = \Delta E + (1) (8.314) \times 10^{-3} \times 1039.4$$

$$\therefore \Delta E = 105.46 \text{ KJ}$$

(29) إن قيمة ثابت الاتزان للتفاعل الكيميائي التالي عند الدرجة 460 م° تساوي



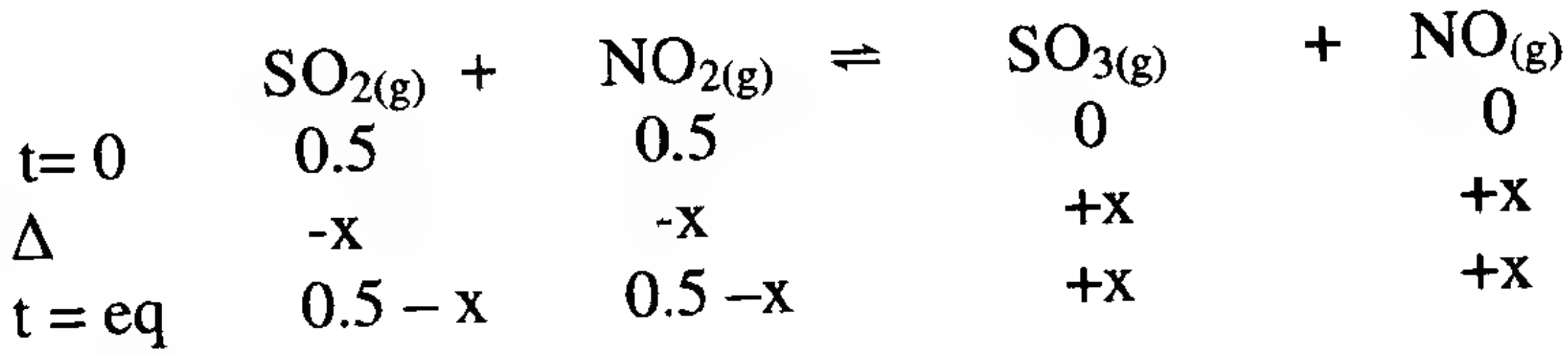
في بداية التفاعل وضع 0.5 مول من كل من NO_2 , SO_2 في وعاء حجمه 1.0 لتر .

(1) ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان .

(2) هل تزداد قيمة K_c أم تنقص أم لا تتغير إذا وضعنا الكميات الموافقة لحالة الاتزان في وعاء حجمه 2.0 لتر بدلا من 1.0 لتر ولماذا .

(3) أضفنا للنظام المتزن كمية من NO تساوي 0.155 mol (للحالة 1) ثم مالبث النظام أن أدركته حالة الاتزان ثانية عند الدرجة نفسها 460 °م ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان الجديد ؟

الحل :



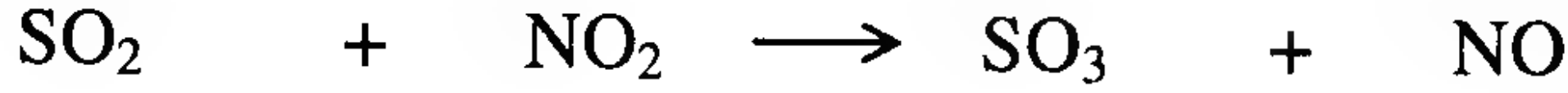
وحيث أن الحجم = 1.0 لتر \therefore عدد المولات = التركيز .
بالتعويض في قانون ثابت الاتزان نجد :
(1)

$$K_c = \frac{[\text{SO}_3][\text{NO}]}{[\text{SO}_2][\text{NO}_2]}$$
$$85.0 = \frac{(x)(x)}{(0.5-x)(0.5-x)} = \frac{x^2}{(0.5-x)^2}$$

و بأخذ الجذر التربيعي للطرفين :

$$9.22 = \frac{x}{0.5-x} \Rightarrow x = \frac{4.6}{10.22} = 0.45 \text{ mol}$$

∴ تركيز المواد عند الاتزان :

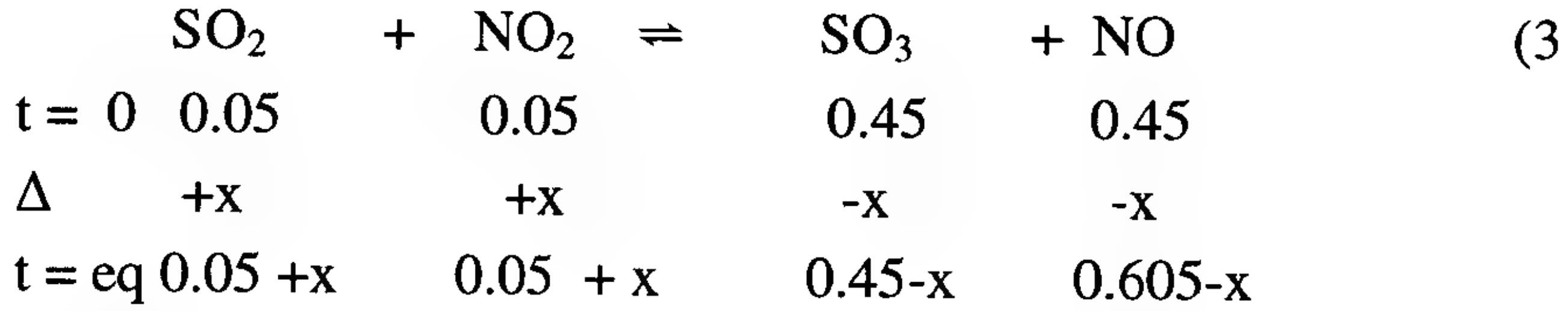


(2) لا تتغير قيمة K_c إذا وضعت المواد كلها في وعاء حجمه 2.0 لتر لأن

ثابت الاتزان يبقى ثابتاً ولا تتغير قيمته وهو يتعلق بدرجة الحرارة فقط

وكذلك لأن : عدد المولات الناتجة = عدد المولات المتفاعلة

∴ ليس للحجم تأثير على ثابت الاتزان .



$$K_c = \frac{(0.45 - x)(0.605 - x)}{(0.05 + x)(0.05 + x)} = 85$$

$$K_c = \frac{(0.45 - x)(0.605 - x)}{(0.05 + x)^2} = 85$$

$$0.273 - 0.45 - 0.605x + x^2 = 85(0.0025 + 0.1x + x^2)$$

$$x^2 - 1.055x + 0.2723 = 85x^2 + 8.5x + 0.213$$

$$84x^2 + 9.555x - 0.06 = 0$$

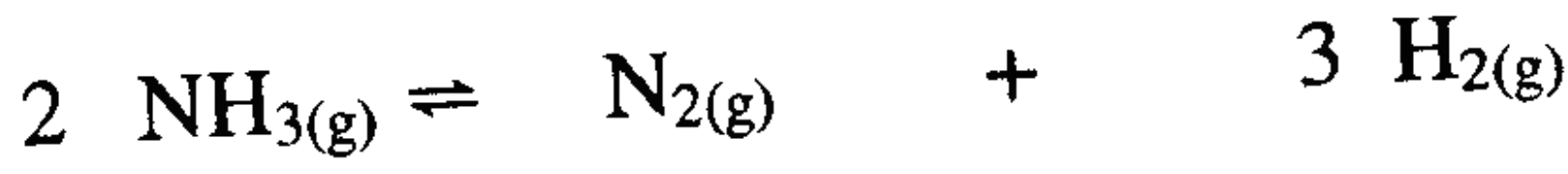
$$x^2 + 0.1138x - 7.14 \times 10^{-5} = 0$$

$$x = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad (x = -0.1144 \text{ مرفوض})$$

$$[\text{SO}_2] = [\text{NO}_2] = 0.05 + x = 0.0512 \text{ M}$$

$$[\text{SO}_3] = [\text{NO}] = 0.45 - x = 0.449 \text{ M} \quad [V = 1.00 \text{ L}]$$

(30) وضع (15.3 gm) من غاز الأمونيا NH_3 في مفاعل درجة حرارته T مما أدى إلى تفككه إلى هيدروجين ونيتروجين وفق التفاعل :



وجد أن كمية H_2 عند الاتزان تساوي (0.72 gm) احسب مايلي :

(i) ثابت الاتزان K_p لهذا التفاعل عند الدرجة T ، إذا علمت أن الضغط الكلي للمزيج المتفاعل عند الاتزان يساوي ($P_t = 3.18 \text{ atm}$) .

(ii) أوجد درجة الحرارة التي تم عندها التفكك إذا علمت أنه عند درجة الحرارة ذاتها كانت قيمة : $K_c = 5.8 \times 10^{-5} \text{ (mol / L)}$.

(iii) احسب قيمة تغير طاقة جيبس القياسية ΔG° لهذا التفاعل .

(iv) حدد جهة انزياح التفاعل الكيميائي (يميناً أم يساراً) :

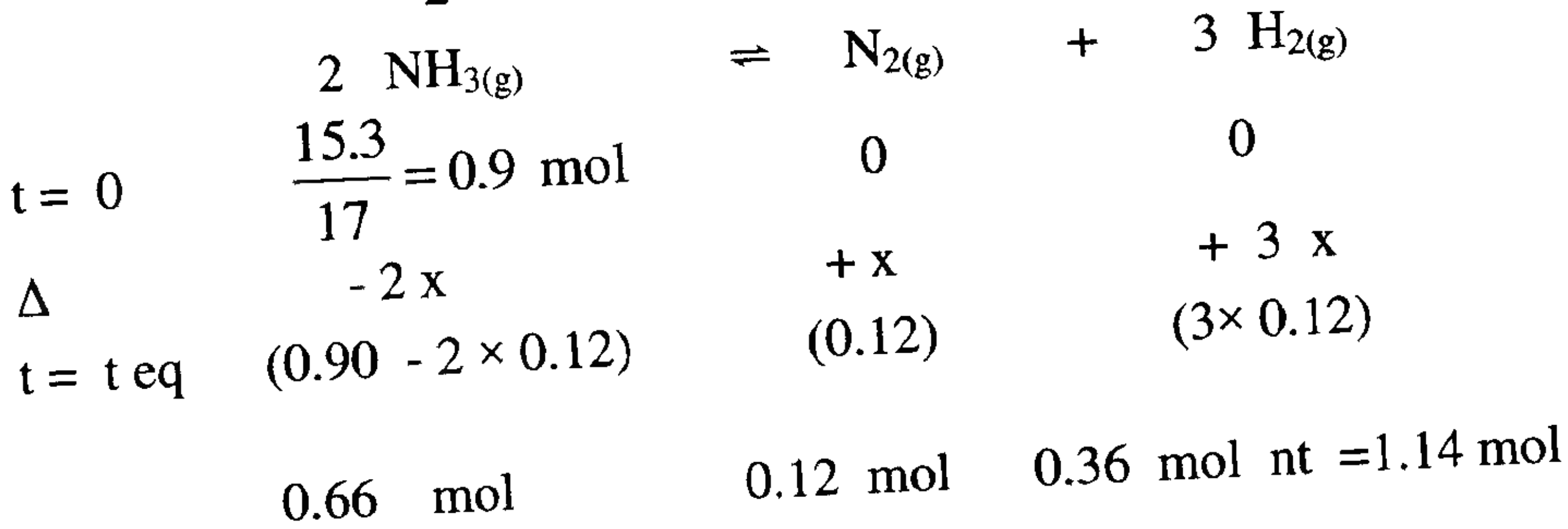
(أ) إذا نقص الضغط الكلي عند الاتزان .

(ب) إذا زاد تركيز الهيدروجين عند الاتزان .

(v) إذا كانت ($\Delta H_r = 46 \text{ KJ / mol}$) للتفاعل السابق فاحسب قيمة ΔE_r .

الحل :

$$\frac{0.72}{2} = 0.36 = 3x \Rightarrow x = 0.12 \text{ mol} \quad (i)$$



$$\text{الكسر المولي} \quad \frac{0.66}{1.14} = 0.579 \quad \frac{0.12}{1.14} = 0.105 \quad \frac{0.36}{1.14} = 0.316$$

$$\text{الضغط الجزئي} \quad 0.579 \times P_t \quad 0.05 \times P_t \quad 0.32 \times P_t$$

$$1.841 \text{ atm} \quad 0.334 \text{ atm} \quad 1.004 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2 \times P_{N_2}}{P_{NH_3}^2} = \frac{(1)^3 \times (0.334)}{(1.84)^2} = 0.0997$$

(ii)

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \Rightarrow \Delta n = 4 - 2 = 2$$

$$0.0997 = 5.8 \times 10^{-5} (0.0821 \times T)^2$$

$$T^2 = \frac{0.0997 \times 10^5}{5.8(0.0821)^2} = 33256.67 \Rightarrow T = 576.6 \text{ K}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8.314 \times 576.6 \times \ln 0.0997 \quad \text{(iii)}$$

$$= 11052.6 \text{ KJ} \quad \text{التفاعل غير تلقائي}$$

(iv) (أ) إذا نقص الضغط الكلي عند الاتزان : فإن التفاعل ينزاح من

اليسار إلى اليمين أي باتجاه تشكيل المزيد من النواتج .

(ب) إذا زاد تركيز الهيدروجين عند الاتزان فإن التفاعل ينزاح من

اليمين إلى اليسار أي باتجاه تشكيل المزيد من NH_3 .

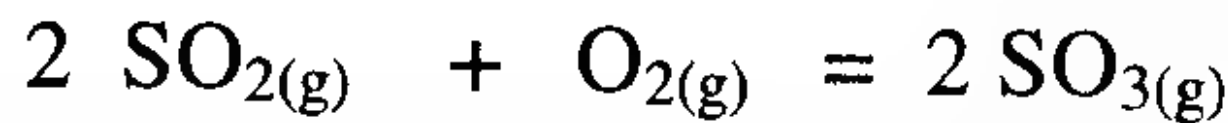
(v)

$$\Delta H_r = \Delta E_r + \Delta n_g \cdot RT$$

$$46 = \Delta E_r + 2 \times (8.314 \times 10^{-3})(576.6)$$

$$\Delta E_r = 36.41 \text{ KJ/mol}$$

(31) ليكن التفاعل المتوازن التالي :



أوجد قيمة K_p للتفاعل إذا علمت أنه في البداية وضع SO_3 النقي فقط في وعاء

التفاعل ثم سخن إلى الدرجة T وكان الضغط الكلي 300 atm .

وجد عند الاتزان أن SO_3 يشكل 76.9% من الضغط الكلي . فإذا كان

($K_c = 88.76 \text{ (mol / L)}$ لنفس التفاعل وعند الدرجة ذاتها ، فاحسب
الدرجة التي ثم عندها الاتزان .

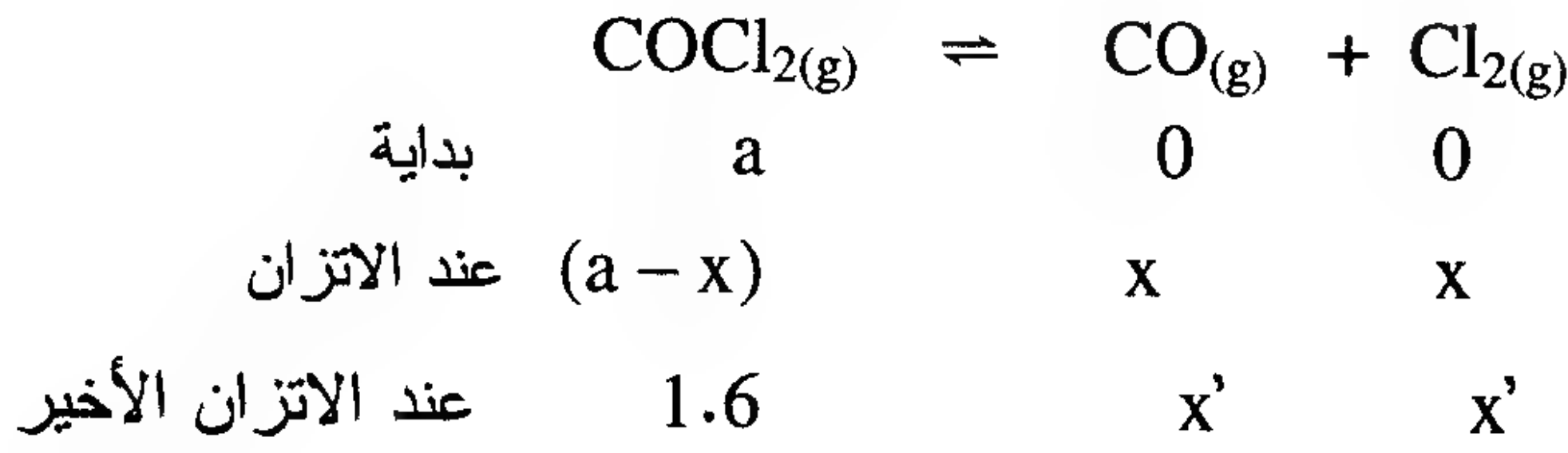
الحل :

$$2 \text{ SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ SO}_{3(g)}$$
$$K_p = \frac{P_{\text{SO}_3}^2}{P_{\text{SO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}$$
$$P_{\text{SO}_3} = \left(\frac{76.9}{100}\right)(300) = 230.7 \text{ atm}$$
$$P_{(\text{SO}_2 + \text{O}_2)} = 300 - 230.7 = 69.3 \text{ atm}$$
$$P_{\text{O}_2} = \left(\frac{1}{3}\right)(69.3) = 23.1 \text{ atm}$$
$$P_{\text{SO}_2} = \left(\frac{2}{3}\right)(69.3) = 46.2 \text{ atm}$$
$$K_p = \frac{(230.7)^2}{(46.2)^2 (23.1)} = \frac{53222.49}{49305.56} = 1.079$$
$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta n_g} \Rightarrow \Delta n_g = (2 - 3) = -1$$
$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT}\right)^{-1} = K_p \cdot RT$$
$$T = \frac{K_c}{K_p \cdot R} = \frac{88.76}{(1.079)(0.082)} = 1003.18 \text{ K}$$

(32) سخن غاز الفوسجين $(\text{COCl}_2)_g$ في وعاء حجمه 2L حتى تم التوصل إلى
الاتزان الآتي

$\text{COCl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)}$
فإذا كان تركيز غاز الفوسجين $(\text{COCl}_2)_g$ في الخليط المتزن (0.4mol/L) .
وبعدها أضيف زيادة من غاز الفوسجين إلى وعاء التفاعل حتى وصل تركيزه عند
الاتزان (0.6mol/L) بين كيف يتغير تركيزه $(\text{CO})_g$, $\text{Cl}_{2(g)}$.

الحل :



$$K_c = \frac{(x)(x)}{0.4} = \frac{(x')^2}{1.6}$$

$$\frac{(x')^2}{(x)^2} = \frac{1.6}{0.4} = 4$$

$$\therefore \frac{x'}{x} = 2$$

∴ يتضاعف تركيز كل من $\text{CO}_{(g)}$, $\text{Cl}_{2(g)}$ إلى x' من x

$$2 = \frac{x'}{x} \text{ أي}$$

(33) وضع في إناء حجمه 3 لتر (14.85 gm) من غاز الفوسجين (COCl_2) ثم سخن الوعاء ومحتوياته إلى الدرجة T حتى استتب الاتزان التالي :

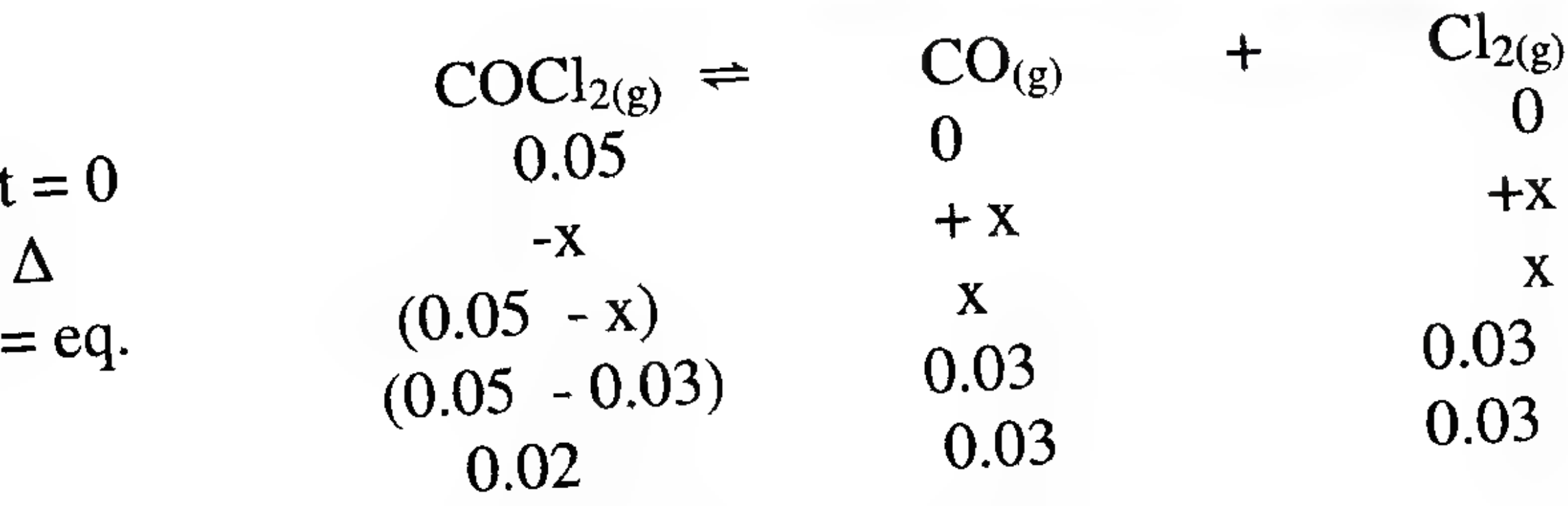


بينت نتائج التحليل أنه يوجد عند الاتزان (6.39 gm) من الكلور . فإذا كان $K_p = 4.00$ لهذا التفاعل عند الدرجة T ، فاحسب الدرجة التي تم عندها التفكك

الحل :

$$\text{التركيز } \text{COCl}_2 = \frac{14.85}{99} = \frac{0.015}{3} = 0.05 \text{ mol}$$

$$\text{التركيز } \text{Cl}_2 = \frac{6.39}{71} = \frac{0.09}{3} = 0.03 \text{ mol}$$



$$K_c = \frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]} = \frac{(0.03)(0.03)}{(0.02)} = 0.045$$

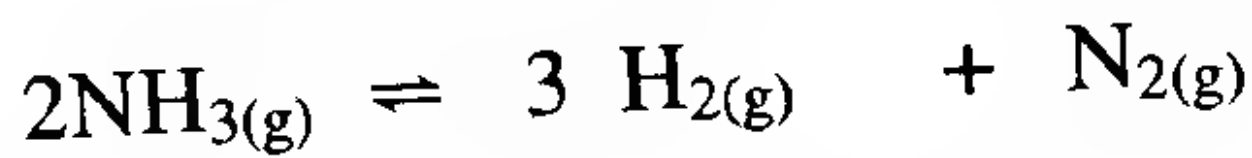
$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta n_g} ; \Delta n_g = 2 - 1 = 1$$

$$K_c = K_p \left(\frac{1}{RT} \right)^1 \Rightarrow K_c \cdot RT = K_p$$

$$T = \frac{K_p}{K_c \cdot R} = \frac{4.00}{(0.045)(0.0821)} = 1082.7 \text{ K}$$

$$t = 809.7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

(34) ليكن التفاعل الكيميائي الغازي المتجانس والمتوازن التالي :



فإذا علمت أنه في البدء وضع في وعاء تفاعلي حجمه 2 لتر عند الدرجة T (0.6 mol) من NH_3 مع (1.4 mol) من H_2 و (2.4 mol) من N_2 ، وأظهر التحليل أن عدد مولات الأمونيا عند الاتزان يساوي (1.2 mol) .

(أ) احسب قيمة ثابت الاتزان K_c لهذا التفاعل .

(ب) احسب درجة الحرارة T التي تم عندها الاتزان إذا علمت أن ($K_p = 72$) عند نفس الدرجة من الحرارة .

(ج) احسب تغير طاقة جيبس القياسية ΔG° لهذا التفاعل عند الشروط المذكورة أعلاه .

(د) حدد جهة انزياح التفاعل السابق من أجل الحالات التالية :

(1) إذا زاد الضغط الكلي المطبق على النظام .

(2) إذا أضيفت كمية من النيتروجين إلى التفاعل الكيميائي المتزن .

(الحل : آ)

	$2 \text{NH}_{3(g)} \rightleftharpoons 3 \text{H}_{2(g)} + \text{N}_{2(g)}$	
t = 0	0.6 mol	1.4
Δ	+2x	-3x
at eq.	0.6 + 2x	1.4 - 3x
x = 0.3	1.2	1.4 - 3x
	1.2	1.4 - 3x 0.3
التركيز عند الاتزان	$\frac{1.2}{2}$	$\frac{0.5}{2}$
(mol/L)	0.60	0.25

علما أن :

$$0.6 + 2x = 1.2$$

$$2x = 1.2 - 0.6 = 0.6$$

$$x = 0.6/2 = 0.3$$

$$K_c = \frac{[\text{H}_2]^3 [\text{N}_2]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{(0.25)^3 (1.05)}{(0.6)^2} = 0.0456$$

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n_g} ; \Delta n_g = 4 - 2 = 2 \quad (\text{ب})$$

$$72 = (0.0456) (0.0821 \cdot T)^2$$

$$T = 484.2 \text{ K} \Rightarrow t = 211.2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = - (8.314) (484.2) (\ln 72) \quad (\text{ج})$$

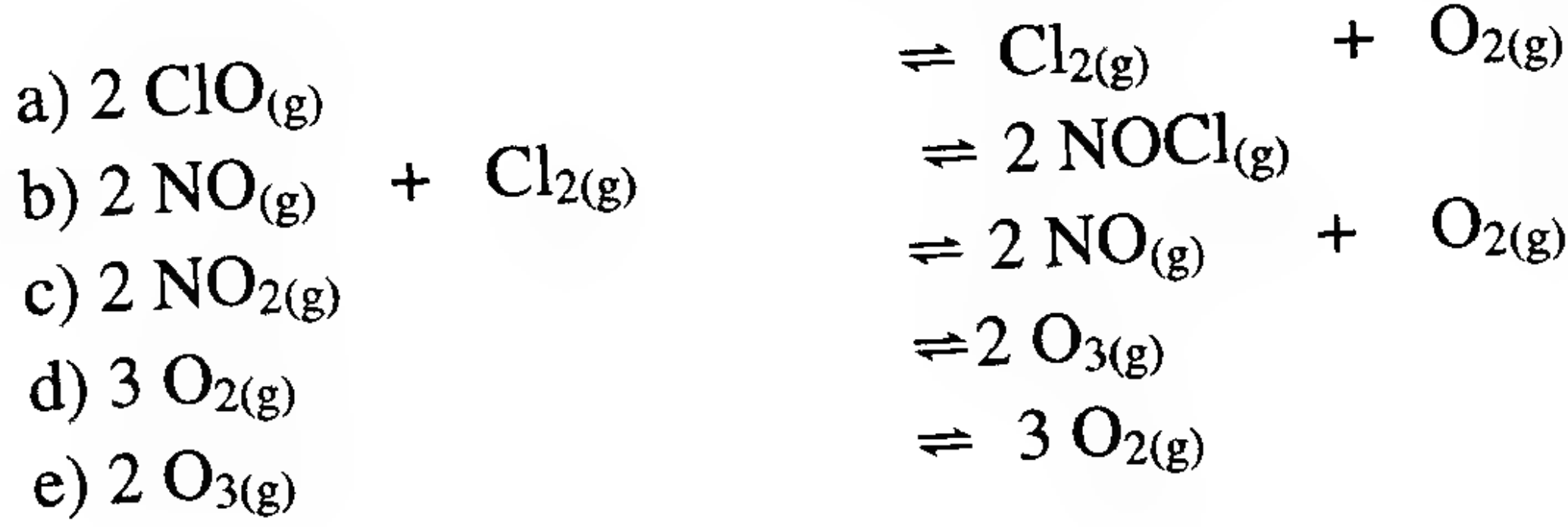
$$= - 17.22 \text{ KJ}$$

(د) (1) ينزاح التفاعل من اليمين إلى اليسار (باتجاه عدد المولات الأقل).

(2) ينزاح التفاعل من اليمين إلى اليسار (لاستهلاك الزيادة من N_2).

مسائل غير محلولة في الاتزان الكيميائي

1- اكتب ثابت الاتزان K_c للتفاعلات التالية :



ج :

a) $K_c = \frac{[\text{Cl}_2] [\text{O}_2]}{[\text{ClO}]^2}$; b) $K_c = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2 [\text{Cl}_2]}$
c) $K_c = \frac{[\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{NO}_2]^2}$; d) $K_c = \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]^3}$; e) $K_c = \frac{[\text{O}_2]^3}{[\text{O}_3]^2}$

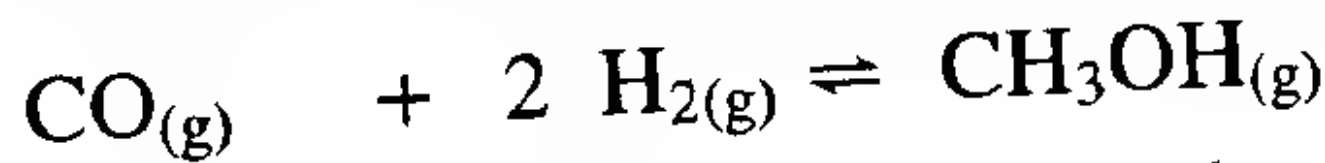
2) اكتب ثابت الاتزان K_p للتفاعلات أعلاه في (b , c) :

b) $K_p = \frac{P_{\text{NOCl}}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}$, c) $K_p = \frac{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{P_{\text{NO}_2}^2}$ ج :

3) وضح العلاقة الرياضية بين ثوابت الاتزان للتفاعلين (d , e) في السؤال الاول .

ج : أحدهما مقلوب الآخر وناتج ضربهما يساوي الواحد .

4) عند الدرجة 225°C فإن $K_p = 6.3 \times 10^{-3}$ للتفاعل التالي :

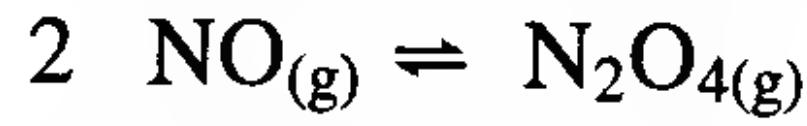


هل تتوقع أن يسير هذا التفاعل حتى التمام تقريبا ؟

ج : بالطبع لا ، لأن قيمة ثابت الاتزان أصغر من الواحد .

(5) اكتب العلاقة بين K_p و K_c ، وما هو تعريف Δn_g .

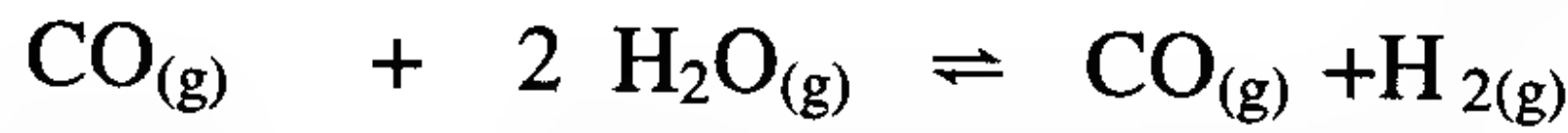
(6) اكتب ثابت الاتزان K_c و K_p للتفاعل التالي :



بين باستخدام واحدة (mol / L) للتركيز و atm للضغط الجزئي وبعملية اختصار الواحدات أن القيمة الوحيدة للثابت التي يمكن أن تستخدم في

$$\text{المعادلة (5) هي } (R = 0.0821 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}}) .$$

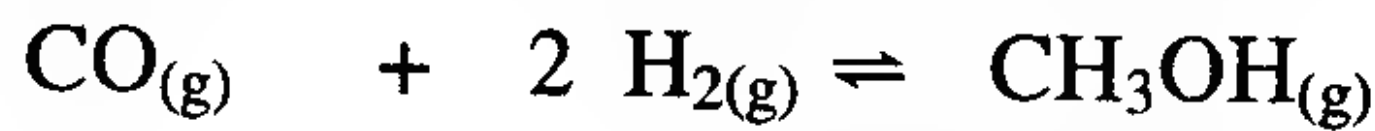
(7) للتفاعل المتزن الآتي :



كان ثابت الاتزان (K_c) عند درجة حرارة ضعيفة = 4 فإذا كان التركيز الابتدائي لكل من $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$ ، $\text{H}_{2(g)}$ هو 0.6 مول في وعاء حجمه 4. مول احسب تركيز كل من $(\text{H}_2)_g$ ، $(\text{CO}_2)_g$ عند الاتزان .

ج: تركيز كل من $(\text{CO}_2)_g$ ، $\text{H}_{2(g)}$ هو 0.4 مول .

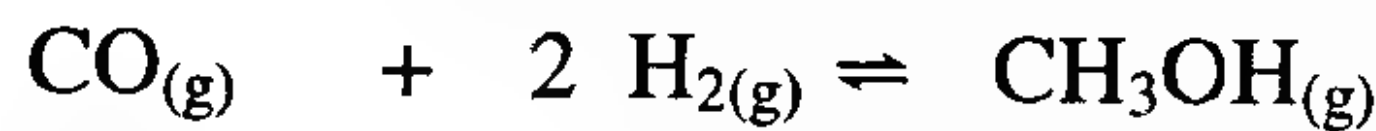
(8) يساوي ثابت الاتزان K_p للتفاعل التالي 6.3×10^{-3} عند الدرجة 225°C .



ما قيمة K_c عند هذه الدرجة من الحرارة ؟

$$\text{ج : } K_c = 10.5$$

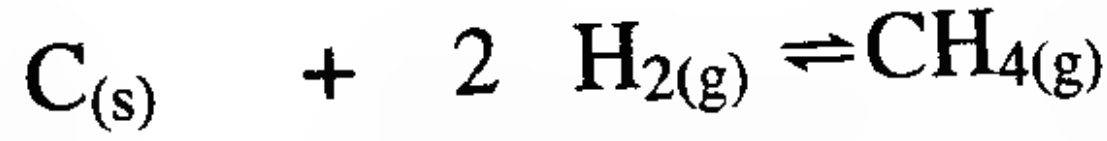
(9) $K_c = 0.40$ للتفاعل التالي عند الدرجة 773°C .



ما قيمة K_c عند هذه الدرجة من الحرارة ؟

$$\text{ج : } K_p = 5.4 \times 10^{-5}$$

10 (تساوي طاقة جيبس القياسية (-50.745 KJ) لتفاعل تحويل الفحم إلى غاز الميثان (الغاز الطبيعي) .

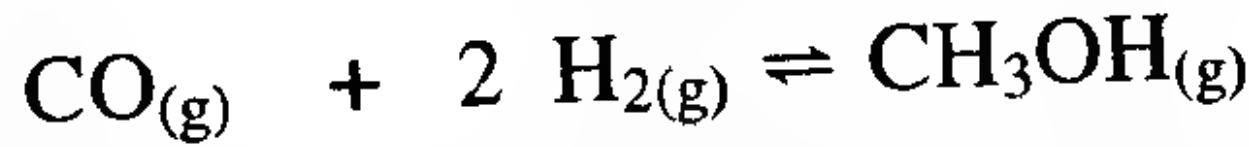


ما قيمة K_p لهذا التفاعل عند الدرجة $25^\circ C$ ؟ هل تعد طريقة دراسة هذا التفاعل بحساب K_p مفيدة من أجل انتاج الغاز الطبيعي ؟ .
ج : $K_p = 8.0 \times 10^8$ نعم ، لأن التفاعل يسير حتى التمام تقريبا .

11 (ما قيمة ثابت اتزان تفاعل له ($\Delta G' = 0$) ؟

ج : $K = 1.00$

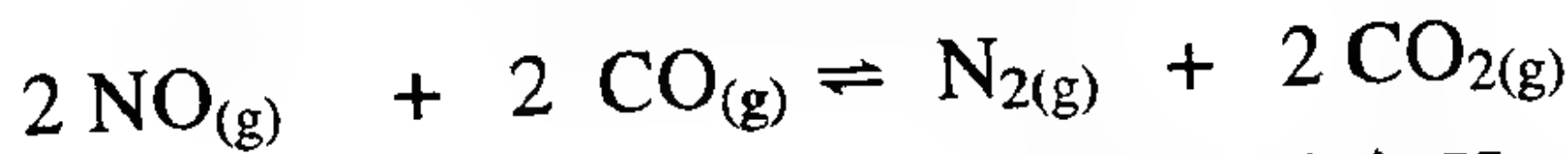
12 (يعد الميثانول مصدر وقود هام ، ويمكن تصنيعه من غاز التصنيع (synthesis gas) (H_2 و CO) . وفق التفاعل :



وله $K_p = 6.25 \times 10^{-3}$ عند الدرجة $500 K$ ، احسب $\Delta G'$ لهذا التفاعل .

ج : $\Delta G' = 21.067 \text{ KJ/mol}$

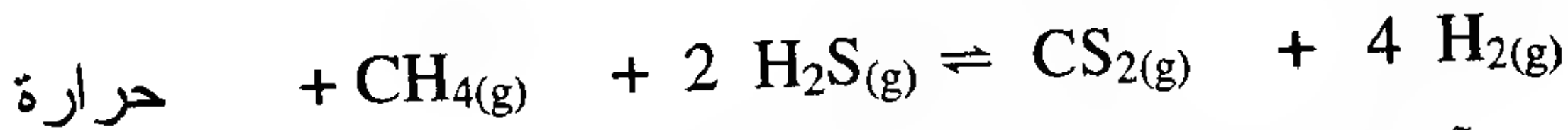
13 (احسب $\Delta G'$ للتفاعل التالي عند الدرجة $500^\circ C$ واستخرج ما يلزمك من معلومات من الجداول الترموديناميكية المنشورة في الكتاب .



وما قيمة K_p لهذا التفاعل .

ج : $K_p = 1.22 \times 10^{40}$

14 (كيف يتأثر الاتزان التالي :



أ (بإضافة CH_4 إلى وعاء التفاعل .

ب (بإضافة H_2 إلى وعاء التفاعل .

ج (بإزالة CS_2 من وعاء التفاعل ؟

د (بنقصان حجم وعاء التفاعل ؟

هـ (بزيادة الحرارة ؟

15 (وضع 0.5 mol من بروميد الهيدروجين HBr في وعاء سعته (1.00 لتر)، وسمح له بالتفكك عند درجة مرتفعة من الحرارة إلى مكوناته وفق



وعند الاتزان قيس تركيز Br_2 فوجد أنه يساوي (0.130 M) ، ماقيمة K_c

لهذا التفاعل عند تلك الدرجة من الحرارة ؟

ج : $K_c = 0.293$.

16 (تبلغ قيمة ($K_c = 0.500$) للتفاعل التالي :



عند درجة ما من الحرارة :

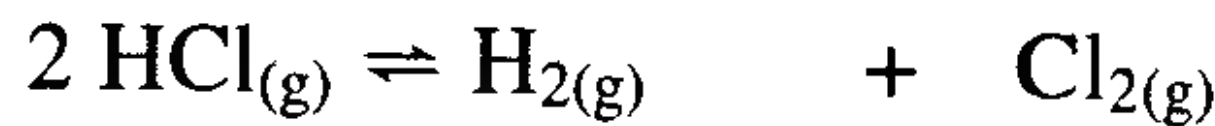
آ (تم وضع (0.300 مول) من SO_3 مع (0.300 مول) من NO في وعاء سعته 2 لتر وتفاعلت حتى استتب الاتزان . ماهو التركيز الاتزاني لكل غاز ؟ .

ب (تكرر التجربة عند نفس الشروط بوضع (1.00 مول) من SO_3 مع (0.200 مول) من NO ويسمح لها بالتفاعل والوصول إلى التوازن . ماهو تركيز NO_2 و SO_2 في هذه الحالة ؟ .

ج : آ ($[\text{NO}] = [\text{SO}_3] = 0.088 \text{ M}$; $[\text{NO}_2] = [\text{SO}_2] = 0.0621 \text{ M}$

ب ($[\text{NO}_2] = [\text{SO}_2] = 0.0621 \text{ M}$.

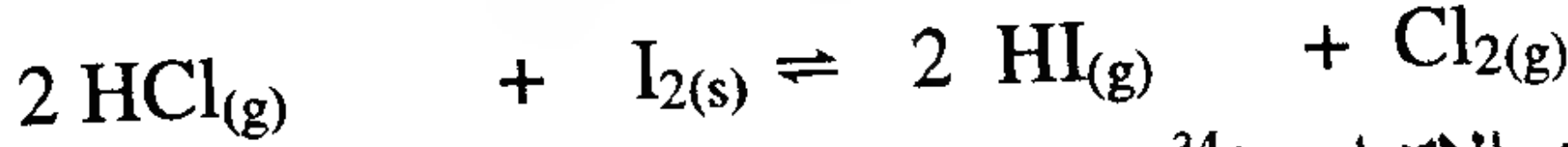
17 (يساوي ثابت التوازن $K_c = 3.2 \times 10^{-34}$ عند الدرجة 25 C للتفاعل التالي :



فإذا حوى وعاء التفاعل في البدء (2.00 مول/لتر) من HCl وسمح له بالتحلل حتى الوصول إلى التوازن ، فما هو تركيز كل من H_2 و Cl_2 ؟

ج : $[\text{H}_2] = [\text{Cl}_2] = 3.6 \times 10^{-17}$.

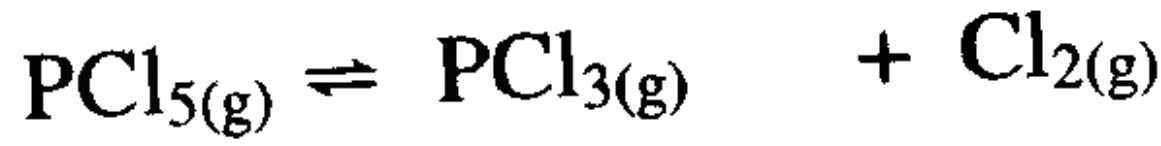
(18) ليكن التفاعل غير المتجانس التالي :



يساوي ثابت الاتزان ($K_c = 1.6 \times 10^{-34}$) عند الدرجة 25°C . افترض أنه وضع في البدء (1.00 مول) من كل من HCl و I_2 الصلب في وعاء سعته (1.00 لتر) . ماهو التركيز التوازني لكل من HI و Cl_2 في الوعاء ؟.

ج : $[\text{Cl}_2] = 3.4 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[\text{HI}] = 6.8 \times 10^{-12} \text{ M}$

(19) يساوي ثابت الاتزان $K_c = 0.33$ عند الدرجة 760°C للتفاعل التالي :



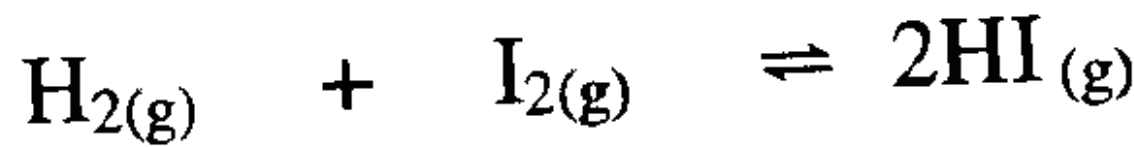
يحتوي وعاء التفاعل عند الاتزان على 1.29×10^{-3} مول/لتر من PCl_5 وعلى 1.87×10^7 مول/لتر من Cl_2 . احسب التركيز التوازني لمادة PCl_3 في الوعاء .

ج : $[\text{PCl}_3] = 0.230 \text{ M}$

(20) 0.00125 جم من الهيدروجين $(\text{H}_2)_g$ وضعت للتفاعل مع 12 سم³ من غاز اليود (I_2) ونتج 20 سم³ من غاز (HI) عند الاتزان فإذا كان كل من $(\text{H}_2)_g$ ، $(\text{HI})_g$ مقاسا عند معدل الضغط ودرجة الحرارة (STP). احسب K_c ، K_p لتكون $(\text{HI})_g$.

ج: $K_c = K_p = 50$

(21) في نظام كيميائي غازي متزن على صورة :



إذا وضع 2.00 مول من $\text{HI}_{(g)}$ في وعاء حجمه 1.0 لتر عند درجة حرارة 490°C ، ما هو تركيز كل المواد عند الاتزان إذا علمت أن ثابت الاتزان لهذا النظام $K_c = 45.9$ عند نفس الدرجة من الحرارة ؟

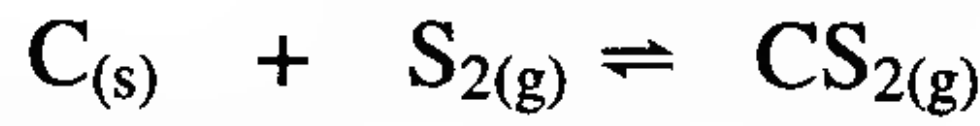
ج : $[\text{HI}] = 1.544 \text{ M}$; $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 0.228 \text{ M}$

(22) ليكن التفاعل المتوازن التالي :



وضعت كمية من NO_2 في وعاء عند درجة ما من الحرارة وكان ضغطها (1.00 atm) وبعد التفكك والوصول إلى التوازن إزداد الضغط إلى (1.40 atm) احسب K_p لهذا التفاعل عند تلك الدرجة من الحرارة .
ج : $K_p = 6.4$

(23) ليكن التفاعل غير المتجانس والمتوازن التالي :



عند الدرجة 1000°C والضغط (10.0 atm) يشكل $\text{S}_{2(g)}$ 14.50%
مول في النظام الغازي .

آ (احسب K_p .

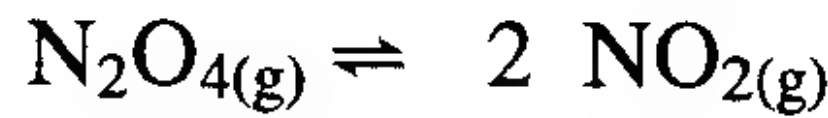
ب) ما النسبة المئوية لمركب $\text{S}_{2(g)}$ إذا كان الضغط الكلي (30.0 atm) .

ج : آ (5.90 ، ب (14.5%

(24) تساوي طاقة جيبس الحرة لتكوين $\text{NO}_{2(g)}$ و $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ على التوالي

(51.3 و 97.82 كيلوجول / مول) عند الدرجة 25°C . احسب K_p

للنظام الغازي المتوازن التالي :



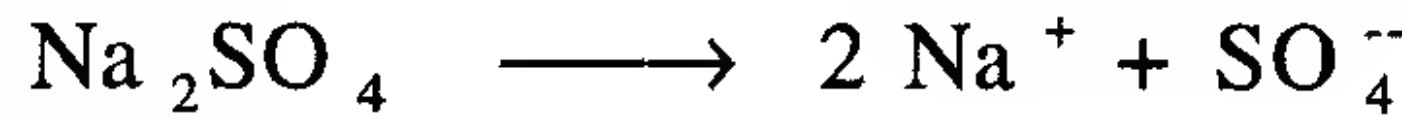
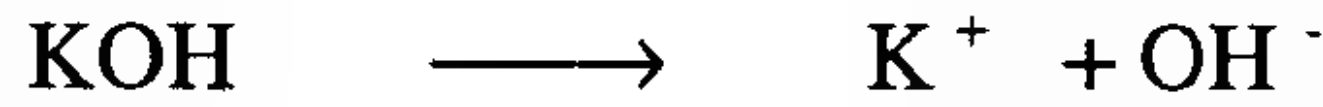
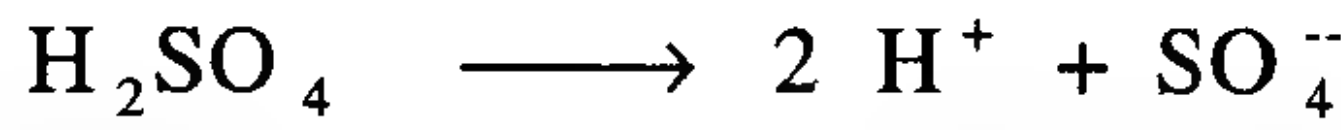
الفصل الثالث عشر

الاتزان الأيوني

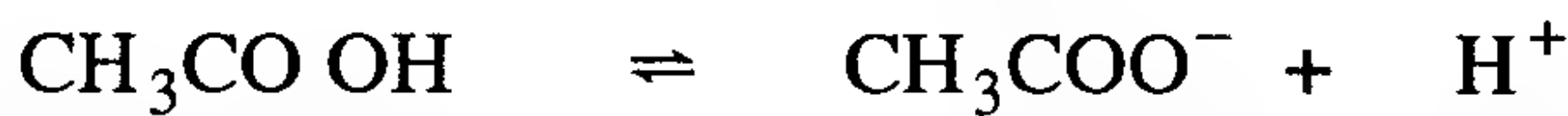
Ionic equilibria

عندما نذيب مادة كيميائية ما في مذيب (الماء مثلاً) ، فهي إما أن تذوب وتبقى بنيتها الكيميائية كما هي (السكر مثلاً) ، وإما أن تعاني تحولاً بنيوياً بالتأين إلى الأيونات المرافقة (مثل ملح كلوريد الصوديوم) وهنا نميز بين صنفين من هذه المواد القابلة للتأين :

آ- مواد تامة التأين : وهي التي تتأين بالكامل عندما تذاب في مذيب قطبي كالماء ومنها كل الأحماض القوية (H_2SO_4 , HCl , HNO_3) والقواعد القوية (KOH , $NaOH$...) والأملاح الناتجة عن تفاعل حمض قوي مع قاعدة قوية (KNO_3 , Na_2SO_4 , $NaCl$ ) ولا يحدث فيها اتزان أيوني ولا يبقى منها جزء غير متأين .



ب- مواد جزئية التأين : وهي التي تكون بعض جزئياتها متأينة فقط في المحلول وباقي الجزيئات تبقى كما هي ، ولذلك يحدث اتزان فيما بينها مثل : حمض الخليك - حمض ضعيف ، هيدروكسيد الأمونيوم - قاعدة ضعيفة ... الخ .



1- مفهوم درجة الحموضة (pH) والتأين الذاتي للماء :

يتفاعل الماء مع نفسه منتجاً بعضاً من أيونات H^+ و OH^- (آثار لكن بتركيز متساوية) ويبلغ تركيزها في محلول متعادل ($1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$) عند الدرجة 25°C .

إن حاصل ضرب تركيزي H^+ و OH^- يدعى بثابت تأين الماء ، K_w ، وبغض النظر عن مصدر أيونات H^+ و OH^- فإن حاصل ضرب تركيزهما في محلول متعادل يساوي دوماً 1.0×10^{-14} عند الدرجة 25°C .

$$\begin{aligned} K_w &= [H^+][OH^-] \\ &= (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) \dots\dots (1) \\ &= 1.0 \times 10^{-14} \end{aligned}$$

يستخدم الكيميائيون مفهوم درجة الحموضة pH لوصف وتحديد تركيز أيونات H^+ في محلول ما ، ولذلك عرّف بأنه اللوغارتم العشري السالب لتركيز أيونات H^+ (تركيز مولاري) .

$$\text{pH} = -\log [H^+] \dots\dots\dots (2)$$

وهو بشكل عام رقم يأخذ القيم ($0 \leftarrow 14$) . وبشكل مماثل يمكن تعريف pOH على أنه درجة القاعدية أي :

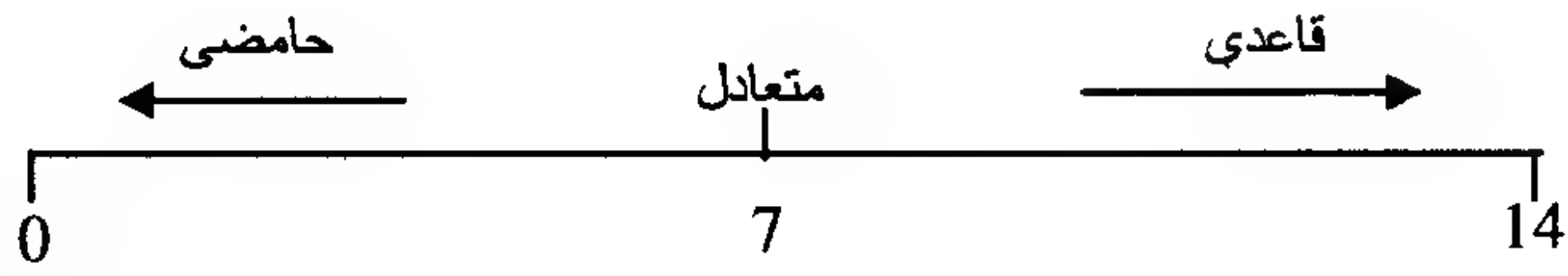
$$\text{pOH} = -\log [OH^-] \dots\dots\dots (3)$$

وعند الدرجة 25°C يكون :

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14 \dots\dots\dots (4)$$

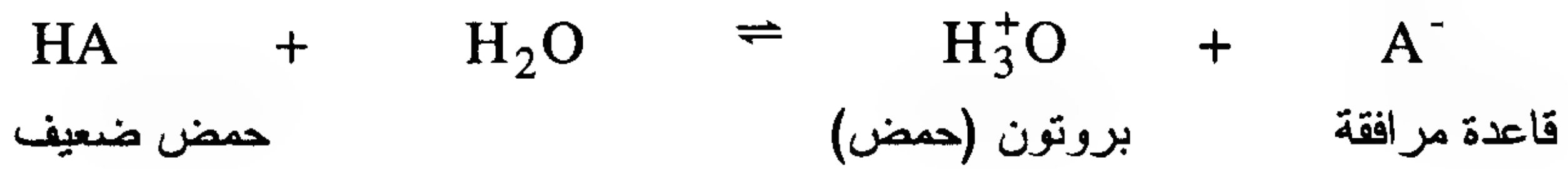
يعد المحلول حامضياً عندما تكون قيمة ($\text{pH} < 7$) وقاعدياً إذا كان ($\text{pH} > 7$) .

كلما صغرت قيمة pH دلّ ذلك على ارتفاع تركيز أيونات H^+ في المحلول وانخفاض تركيز أيونات OH^- ، ويوضح التدرّج الآتي درجة pH .



2- ثابت تأين الحمض الضعيف K_a والقاعدة الضعيفة K_b :

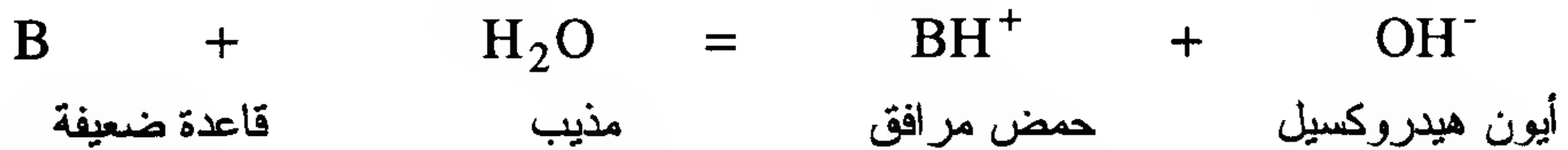
محاليل الأحماض الضعيفة والقواعد الضعيفة يستتب فيها اتزان أيوني ونستطيع وصف الحموضة النسبية للحمض الضعيف بحساب ثابت تأين الحمض K_a :



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{القاعدة المرافقة}]}{[\text{الحمض}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \text{..... (5)}$$

حيث $[\text{H}^+]$ تعبر عن تركيز أيونات H^+ عند الاتزان ، $[\text{A}^-]$ تعبر عن تركيز القاعدة المرافقة عند الاتزان و $[\text{HA}]$ هو تركيز الحمض المتبقي عند الاتزان (وهو التركيز الابتدائي مطروحا منه مقدار ما تأين منه) .

وبشكل مماثل نعبر عن ثابت تأين القاعدة الضعيفة K_b آخذين في الحسبان أن التراكيز الداخلة في K_b هي تراكيز عند الاتزان .



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{الحمض المرافق}]}{[\text{القاعدة}]} = \frac{[\text{OH}^-][\text{BH}^+]}{[\text{B}]} \quad \text{..... (6)}$$

كلما كانت قيمة K_a (أو K_b) صغيرة كلما كان الحمض أكثر ضعفاً (كحمض برونشتد) (أو قاعدة برونشتد) . لكي نقارن القوة النسبية للحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة مع بعضها نستخدم اللوغارتم العشري السالب للمقدار K_a أو K_b وندعوه pK_a أو pK_b أي :

$$pK_a = -\log K_a , \quad pK_b = -\log K_b \quad \text{..... (7)}$$

وبسبب طبيعة اللوغارتم يجب أن نتذكر أنه كلما كانت قيمة pK_b صغيرة دلّ ذلك على أن الحمض أقوى ، يمكن استخدام قيم pK_a لحساب قيمة pK_b (عند 25°C) من أجل القاعدة المرافقة للحمض ، ذلك لأن :

$$pK_a + pK_b = 14.00 \quad \text{..... (8)}$$

إن المعادلة التي تربط بين K_a و K_b هي :

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad \text{..... (9)}$$

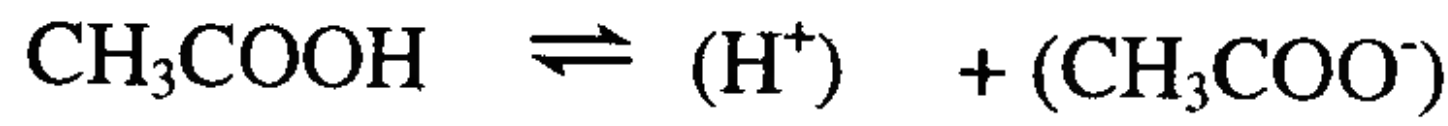
3- المحلول المنظم (Buffer solution)

هو المحلول الذي يحتوي على حمض ضعيف وأحد أملاحه (مثل حمض الخليك وخلات الصوديوم) أو قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها (مثل الأمونيا وكلوريد الأمونيوم) وله القدرة على مقاومة التغير في قيمة pH عند إضافة كمية قليلة من حمض قوي أو قاعدة قوية . أو بمعنى آخر إذا لم يتأثر تركيز $[H^+]$ أو قيمة pH لمحلول متأثراً كبيراً أو ملحوظاً بإضافة كمية صغيرة من حمض قوي أو قاعدة قوية فإنه يطلق على هذا المحلول ثابتاً (pH) أو محلولاً منظماً.

بعض أزواج المحاليل المنظمة



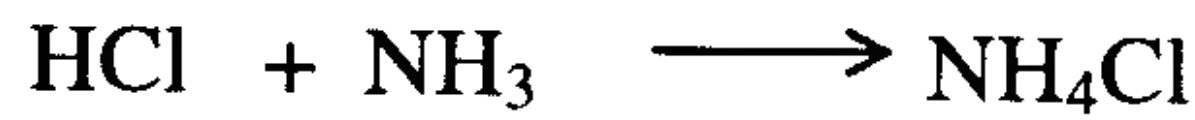
فمثلاً إذا أضفنا قليلاً من حمض الهيدروكلوريك (HCl) لمحلول منظم يحتوي حمض الخليك (CH₃COOH) وخلات الصوديوم (CH₃COONa) فإن أيون الخلات تتفاعل مع (H⁺) مكوناً حمضاً ضعيفاً هو حمض الخليك لا يؤثر كثيراً في قيمة pH عندما يتأين مرة أخرى إلى (H⁺) ، (CH₃COO⁻)



وإذا أضفنا قليلاً من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) فإن أيونات الهيدروكسيد (OH⁻) لهذه القاعدة القوية تتحد مع كمية مكافئة من حمض الخليك المكون للمحلول المنظم مكوناً مزيداً من أيون الخلات (CH₃COO⁻) .



وأيضاً للمحلول المنظم القاعدي (NH₄Cl , NH₃) إذا أضفنا لهذا المحلول المنظم قليلاً من الحمض القوي (HCl) فإنه يتفاعل مع NH₃ مكوناً NH₄Cl



وإذا أضفنا قليلاً من NaOH فإنها تتفاعل مع (NH₄⁺)



وبذلك لا يتغير قيمة pH بصورة ملحوظة .

ودائماً يكون هناك حاجة إلى محلول له قيمة pH ثابتة يخزن لوقت الحاجة ولكن ليس لوقت طويل . حيث غالباً ما يكون حفظ هذا المحلول عند pH معينة أصعب من تحضيره لأنه إذا تعرض هذا المحلول للهواء فإنه يمتص CO₂ مكوناً H₂CO₃ ومن ثم يكون أكثر حمضية وإذا خزن هذا المحلول في وعاء زجاجي فإن شوائب قاعدية تمتاز من الزجاج مغيرة pH المحلول .

وكمثال لمحلول منظم مهم هو دم الإنسان حيث الحمض (H_2CO_3) والأنيون هو (HCO_3^-) فعند دخول زيادة من (H^+) لمجرى الدم فإن مفعوله يلغى بسبب التفاعل التالي

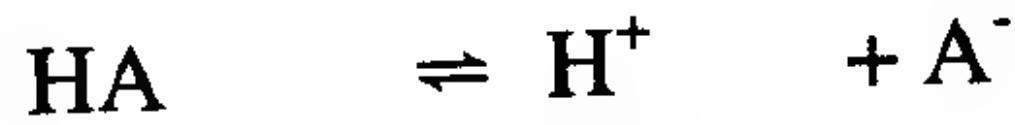


وعند دخول زيادة من (OH^-) فإنها تمتص أو يلغى مفعولها بسبب التفاعل التالي



ويبقى pH دم الإنسان قريباً من القيمة 7.4 أي قليل القاعدية .

ولحساب pH المحلول المنظم المكون من حمض ضعيف (HA) وملحه (A^-) وأيضاً لحساب نسبة $\left(\frac{\text{الحمض}}{\text{الملح}} \right)$ المطلوبة لتحضير محلول منظم عند pH معينة تستخدم المعادلة المهمة الآتية



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = [H^+] \times \frac{[A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

بأخذ لوغاريتم الأساس 10 لطرفي المعادلة والضرب في (-)

$$-\log[H^+] = -\log K_a + \log \left[\frac{[A^-]}{[HA]} \right]$$

من تعريف pH ، pKa نجد أن

$$pH = pka + \log \left[\frac{(anion)}{(Acid)} \right]$$

ويطلق على هذه المعادلة اسم معادلة هندرسون (Henderson – Hasselblach) .
فإذا كان الحمض وملحه في المحلول المنظم متساويين في التركيز أي أن
تكون $[HA] = [A^-]$

$$\log \left(\frac{A^-}{HA} \right) = \log 1.0 = 0.0$$

وبذلك تكون pH المحلول المنظم $pH = pKa$.
وبالمثل للمحلول المنظم القاعدي المكون من قاعدة ضعيفة (NH_3) وملحها
(NH_4^+)

$$pOH = pK_b + \log \left[\frac{cation}{base} \right]$$

فإن المعادلة الموافقة هي

حيث $[cation]$ هو التركيز المولاري للحمض المرافق للقاعدة مثلاً (NH_4^+)
و $[Base]$ هو التركيز المولاري للقاعدة مثلاً (NH_3) .

نلاحظ أنه كلما كان المحلول المنظم يحتوي على تركيز متساو لحمض ضعيف
وملحه كلما كان الكسر $1 = \left(\frac{A^-}{HA} \right)$ يكون pH المحلول المنظم $pka =$ للحمض
ولذلك نحاول أن نجد محلولاً منظماً يكون $pH = pka$ أو تركيز (H^+) المطلوب .

وبالمثل لو كان المحلول المنظم يحتوي على تركيز متساو لقاعدة ضعيفة
وملحها يكون $pOH = pK_b$

ونجد أيضاً أن من أبسط وأدق طرق تعيين ثابت تأين حمض ضعيف هو
تحضير محلول منظم يحتوي على تركيز متساو من الحمض الضعيف وقاعدته
القرينة وتتلخص هذه الطريقة في الآتي :

(i) عينة من الحمض الضعيف حمض الخليك (CH_3COOH) مثلاً تذاب في الماء لتكون محلولاً حجمه 50 سم³.

(ii) يقسم هذا المحلول إلى نصفين متساويين (25 سم³ لكل قسم).

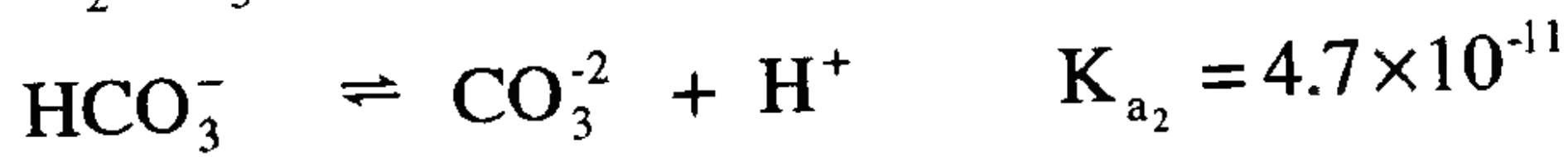
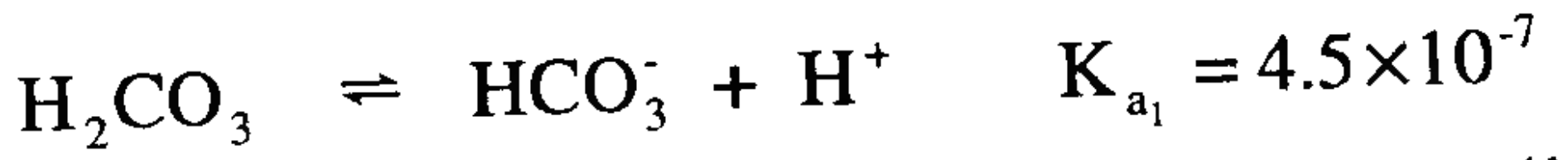
(iii) يعادل أحد هذين النصفين مع (NaOH) ويخلط مع النصف الآخر غير المتعادل أي أن نصف الحمض تحول إلى خلات صوديوم والنصف الآخر بقي كما هو . وبذلك يكون تركيز الحمض والقاعدة القرينة أصبحا متساويين وبذلك يكون $\text{pH} = \text{pka}$

وبقياس pH المحلول الناتج يكون هو pka الحمض .

فإذا كان pH المحلول النهائي للمحلول المنظم = 4.0 مثلاً فإن $K_a = 10^{-4}$ ومميزه هذه التجربة أنه ليس من الضروري معرفة تركيز الحمض في المحلول الأصلي .

4- الأحماض متعددة البروتونات : Polyprotic Acids

الأحماض متعددة البروتونات لها قيم متعددة لثابت التأيين K_a لكل مرحلة من مراحل التأيين التي يتم فيها تحرير بروتون واحد (H^+) .



$$K_{a_1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} ; K_{a_2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

الفرق في قيم K_a للمرحلة الأولى والثانية من التأيين يبلغ حوالي ($10^4 - 10^5$) وإن إحدى نتائج هذه الخاصية هي إمكانية حساب Ph المحلول المخفف لحمض متعدد البروتونات من قيمة K_a فقط طالما أن الحمض هو المذاب الوحيد .

وإذا كان الحمض ثنائي البروتون (H_2A) فإن قيمة K_{a_2} تساوي عددياً التركيز المولاري للأيون (A^{2-}) مادام المذاب الوحيد هو الحمض .

5- تميؤ الأيونات* : Hydrolysis of Ions

عندما يتفاعل الماء مع أحد أيونات الملح المذاب فإن التوازن بين H^+ و OH^- يختل ، ومثل هذا التفاعل يدعى تميؤ الأيونات .

إذا تميأت الكاتيونات (cations) يصبح المحلول حامضياً . أيونات الفلزات (المعادن) الحاملة لشحنتين أو ثلاث شحنات موجبة ، تنتمي بشكل عام ، أما أيونات الفلزات من المجموعة (IA , IIA) (عدا Be) فهي لا تنتمي . الكاتيونات أمثال NH_4^+ تعد مانحة لبروتون (H^+) وهي تنتمي معطية محلولاً قليل الحموضة عندما يحوي المحلول ملحاً شقه السالب (الانيون) ناتج عن حمض ضعيف فهو يدعى قاعدة برونشتد (Bronsted Base) ويكون قوياً بما فيه الكفاية كي يتميأ محرراً أيونات OH^- ويغدو محلول الملح قليل القاعدية أو قاعدياً ضعيفاً

عندما لا يتميأ أيّ من الأيونين الناتجين عن الملح فإن المحلول يبقى متعادلاً ، أما إذا كان شقا الملح قابلياً للتميأ (كأن يكونا ناتجين عن حمض ضعيف وقاعدة ضعيفة) فإن مثل هذه الحالات تدرس كل على حدة لاستبيان مفعول التميؤ .

نحسب pH محلول الملح القابل للتميأ باستخدام قيمة K_a أو K_b لحمض برونشتد المرافق أو القاعدة الموجودة ، أما إذا كان الأنيون الناجم عن الملح أصله من حمض متعدد البروتونات فسيكون pH الوسط محدداً بعدد التوازنات القائمة وفي هذه الحالة تبسّط الحسابات بافتراض أن تغيرات pH ناتجة فقط عن الأنيونات التي يحررها الملح .

6- تفاعلات الحمض والقاعدة (المعايرة) والأدلة

Reactions of acid –base (Titration) and Indicators

تعتمد قيمة pH نقطة التعادل في معايرات (حمض - قاعدة) على طبيعة أيونات الملح ومدى قابليتها للتميؤ ، ولذلك يتوجب اختيار الدليل الذي يغير لونه

*مصطلح تميؤ المرادف لكلمة Hydrolysis معتمد في معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا . معهد الإنماء العربي - وقد درج البعض على استخدام كلمة تميؤ مرادفاً لها

عند pH مطابق لنقطة التعادل أو بالقرب منها ما أمكن ذلك ، ويمكن عادة استخدام دليل له pK_{Ind} بفارق وحدة واحدة عن قيمة pH المحلول عند نقطة التعادل .

أنواع تفاعلات الحمض والقاعدة

(A) تفاعلات الأحماض القوية مع القواعد القوية

إذا أخذنا في الاعتبار تفاعل الحمض القوي (HCl) و (HNO_3) مع قاعدة قوية مثل $(NaOH)$ وبدراسة هذه المعايرة بشيء من التفصيل لنأخذ معايرة 50 سم³ من حمض الهيدروكلوريك (HCl) تركيزه 0.1 مولاري مع هيدروكسيد الصوديوم $(NaOH)$ تركيزها 0.1 مولاري وسيكون هناك تفاعل تعادل .



$$K = \frac{1}{K_w} = \frac{1}{10^{-14}} = 10^{14}$$

وندرسها في أربع مراحل

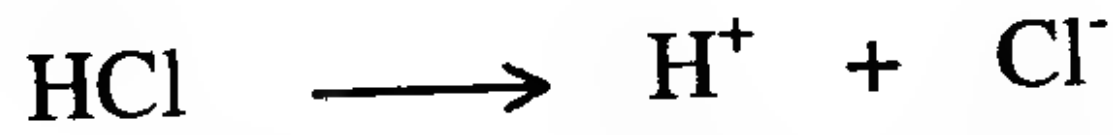
(أ) قبل إضافة القاعدة .

(ب) بعد إضافة 10 سم³ من القاعدة .

(ج) بعد إضافة 50 سم³ من القاعدة (نقطة التكافؤ)

(د) بعد إضافة 60 سم³ من القاعدة (بعد نقطة التكافؤ)

(أ) قبل إضافة القاعدة



ويكون تركيز $[H^+]$ في ورق المعايرة هو 0.1 مولاري ويكون pH المحلول

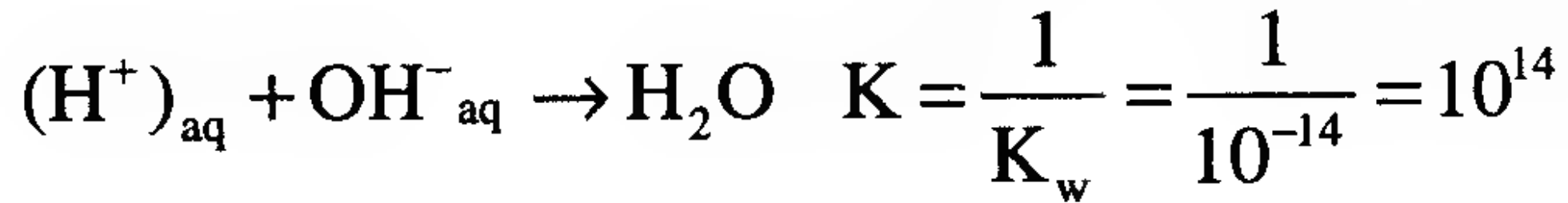
$$pH = -\log [H^+] = -\log(0.1) = 1.0$$

ب) بعد إضافة 10 سم³ من هيدروكسيد الصوديوم
ستتعاذل مع مثيلها من الحمض ويتبقى في دورق المعايرة 40 سم³ من حمض
HCl غير متعادلة ويكون تركيز [H⁺] في محلول حجمه = 60 سم³.

$$[H^+] = \frac{0.1 \times 40}{60} = 6.66 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log 6.66 \times 10^{-2} \\ = 1.18$$

ج) بعد إضافة 50 سم³ من الحمض
نصل إلى نقطة التكافؤ وحيث أن كلاً من الحمض والقاعدة الكتروليتان قويان
والاتزان الوحيد هو اتزان الماء



حيث تعادل كل الحمض مع القاعدة المضافة ويكون pH المحلول يساوي (7.0)

د) بعد إضافة 60 سم³ من (NaOH) تركيزها (0.1M)
سيكون المحلول في الدورق قاعدياً يحتوي على 10 سم³ من NaOH
تركيزها (0.1M) غير متفاعلة في حجم نهائي للمحلول = 110 سم³ ويكون تركيز
[OH⁻]

$$[OH^-] = \frac{0.01 \times 0.1}{0.11} = \frac{0.001}{0.11} = 9.09 \times 10^{-3} M$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$pOH = -\log 9.09 \times 10^{-3} \\ = 3.0 - \log 9.09 = 3.0 - 0.96$$

$$pOH = 2.04$$

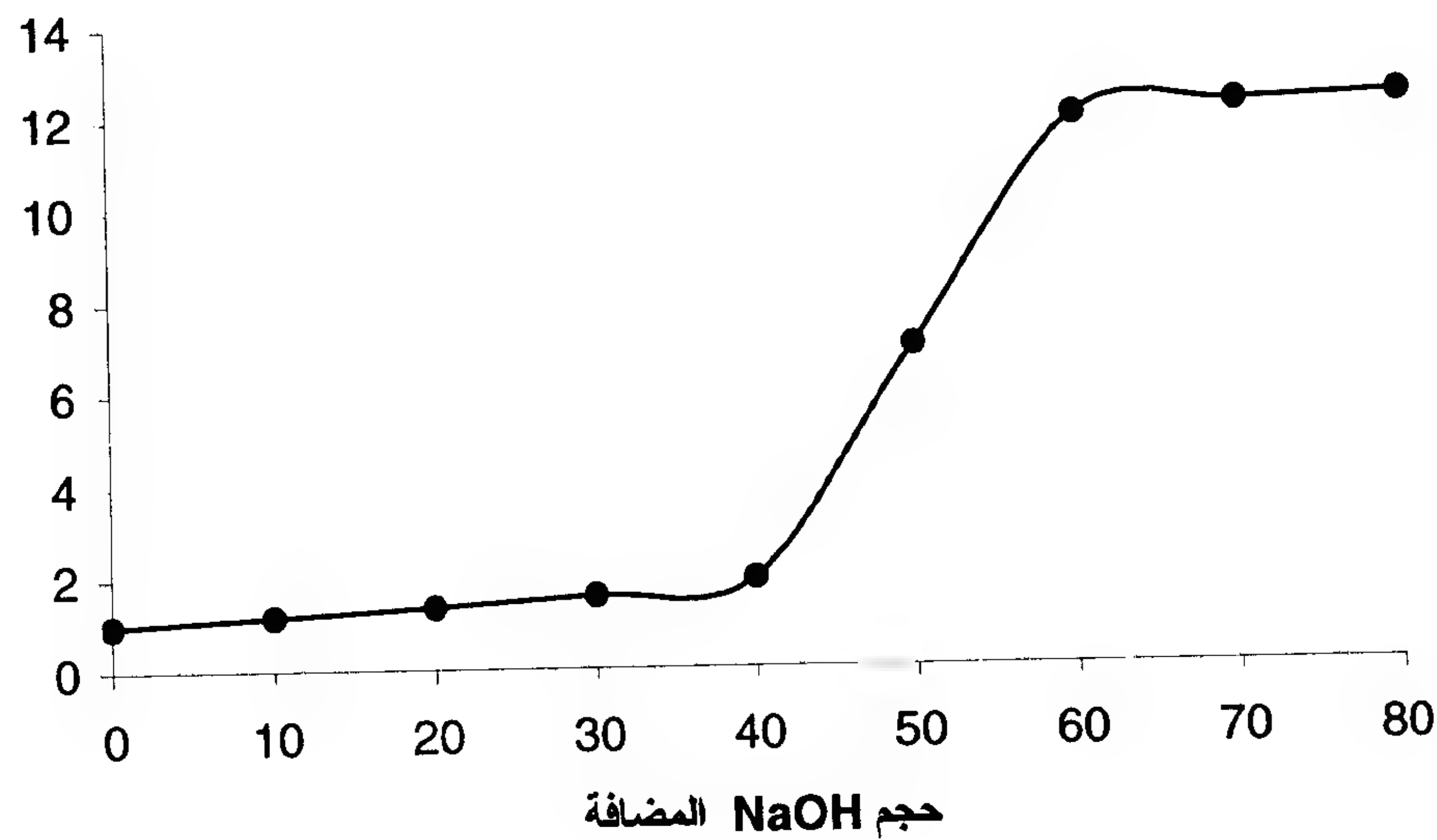
$$pH = 14 - 2.44 = 11.96$$

ونرى من الجدول (13-1) قيمة pH بعد كل إضافة من NaOH تم حسابها وفقاً لماء جاء أعلاه .

وبرسم التغير في قيمة pH مع الحجم المضاف من القاعدة بيانياً نحصل على منحنى المعايرة كما هو موضح في الشكل (13-1)

جدول (13-1)

حجم NaOH المضافة	00	10	20	30	40	50	60	70	80
pH	1	1.18	1.37	1.6	1.96	7	11.96	12.22	12.36



شكل (13-1)

في البداية أن المنحنى يبدأ في الصعود التدريجي ببطء مع زيادة الحجم المضاف من المادة المعايرة وعند الاقتراب من نقطة التكافؤ يبدأ المنحنى في الصعود الحاد بين (pH = 4.0 → 10.0) بعد ذلك يبدأ المنحنى في الزيادة ببطء (أنظر الشكل 1-13) .

ونلاحظ أن في مثل هذه المعايرة يمكن استخدام أحد الأدلة التالية للكشف على نقطة النهاية والأدلة هي الميثيل البرتقالي - بروموثيمول الأزرق - الفينولفثالين .

(B) معايرة حمض ضعيف مع قاعدة قوية

لنأخذ الآن معايرة حمض ضعيف (CH₃COOH) حجمه 50 سم³ وتركيزه (0.1M) مع هيدروكسيد الصوديوم تركيزه (0.1M) .

(أ) قبل إضافة القاعدة



$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_a} \quad \text{حيث } C_a \text{ تركيز الحامض}$$

$$= \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = \sqrt{1.8 \times 10^{-6}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log 1.34 \times 10^{-3} = 3.0 - 0.13 = 2.87$$

(ب) بعد إضافة 10 سم³ (NaOH) تركيزها (0.1M) إلى 50 سم³ CH₃COOH تركيزها (0.1M) سيكون هناك محلول منظم يتكون من



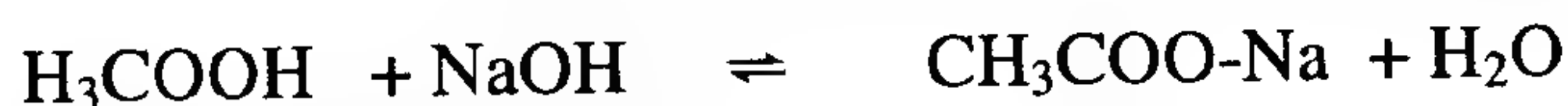
مولات متوفرة	0.005	0.001	
مولات متفاعلة	0.001	0.001	0.001
مولات متبقية	0.004	صفر	0.001

و بتطبيق معادلة هندرسون

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4.74 + \log\left(\frac{1}{4}\right)$$
$$= 4.74 + 0.6 = 5.34$$

(ج) عند نقطة التكافؤ بإضافة 50 سم³ من NaOH تركيزها (0.1M)

يكون كل الحمض في ورق المعايرة قد تعادل وأعطى 0.005 مول من أستيات
الصوديوم في حجم 100 سم³ من المحلول



مولات متوفرة	0.005	0.005	
مولات متفاعلة	0.005	0.005	0.005

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}] = \frac{0.05}{\frac{100}{1000}} = 0.05 \text{ M}$$

وسيتيماً هذا التركيز من أسيتات صوديوم في الماء وفق المعادلة التالية



0.05 M

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$\therefore \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(x)(x)}{0.05}$$

$$x^2 = 0.05 \times 5.56 \times 10^{-10} = 0.278 \times 10^{-10}$$

$$\therefore x = [\text{OH}^-] = \sqrt{27.8 \times 10^{-12}} = 5.27 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log 5.27 \times 10^{-6} = 6.0 - \log 5.27 \\ &= 6.0 - 0.72 = 5.28 \\ \text{pH} &= 14.0 - 5.28 = 8.72 \end{aligned}$$

ونلاحظ أن نقطة التكافؤ في هذه المعايرة لا تحدث عند $\text{pH} = 7$

(د) بعد إضافة 60 سم³ من القاعدة (0.1M)

يكون المحلول قاعدياً في ورق المعايرة ويحتوي على 10 سم³ (NaOH) تركيزها (0.1M) لم تتفاعل في حجم نهائي للمحلول = 110 سم³

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.01 \times 0.1}{0.11} = \frac{0.001}{0.11} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ M}$$

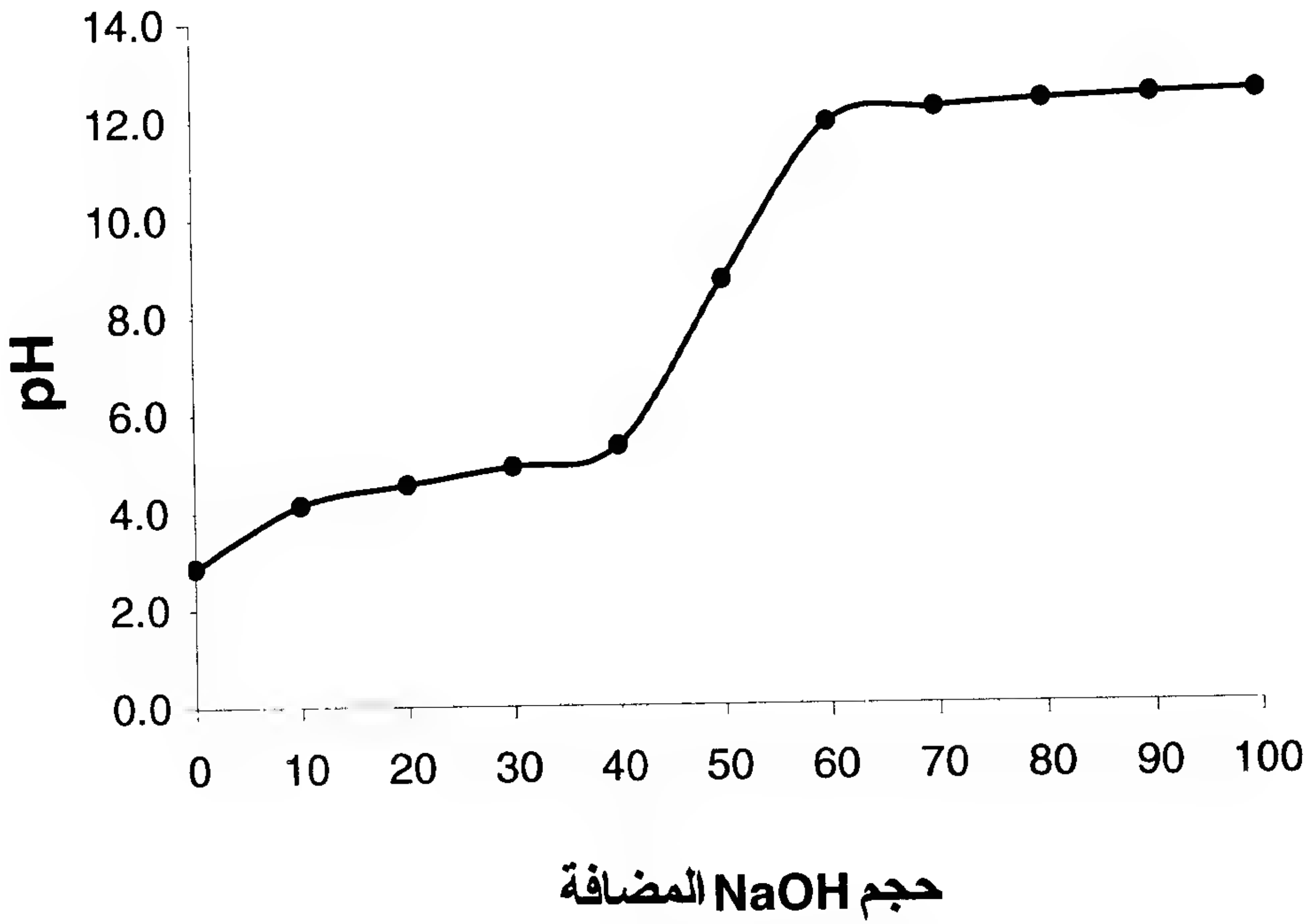
$$\begin{aligned} \text{pOH} &= -\log 9.09 \times 10^{-3} \\ &= 3.0 - 0.96 = 2.04 \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14.0 - 2.04 = 11.96$$

وبرسم التغير في قيمة pH مع إضافة حجوم معينة القاعدة بيانياً نحصل على منحنى المعايرة الموضح بالشكل (2-13) ويوضح الجدول رقم (2-13) قيمة pH بعد كل إضافة من القاعدة

جدول (2-13)

100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	00	حجم NaOH المضافة
12.52	12.46	12.36	12.22	11.92	8.72	5.34	4.92	4.56	4.14	2.87	pH



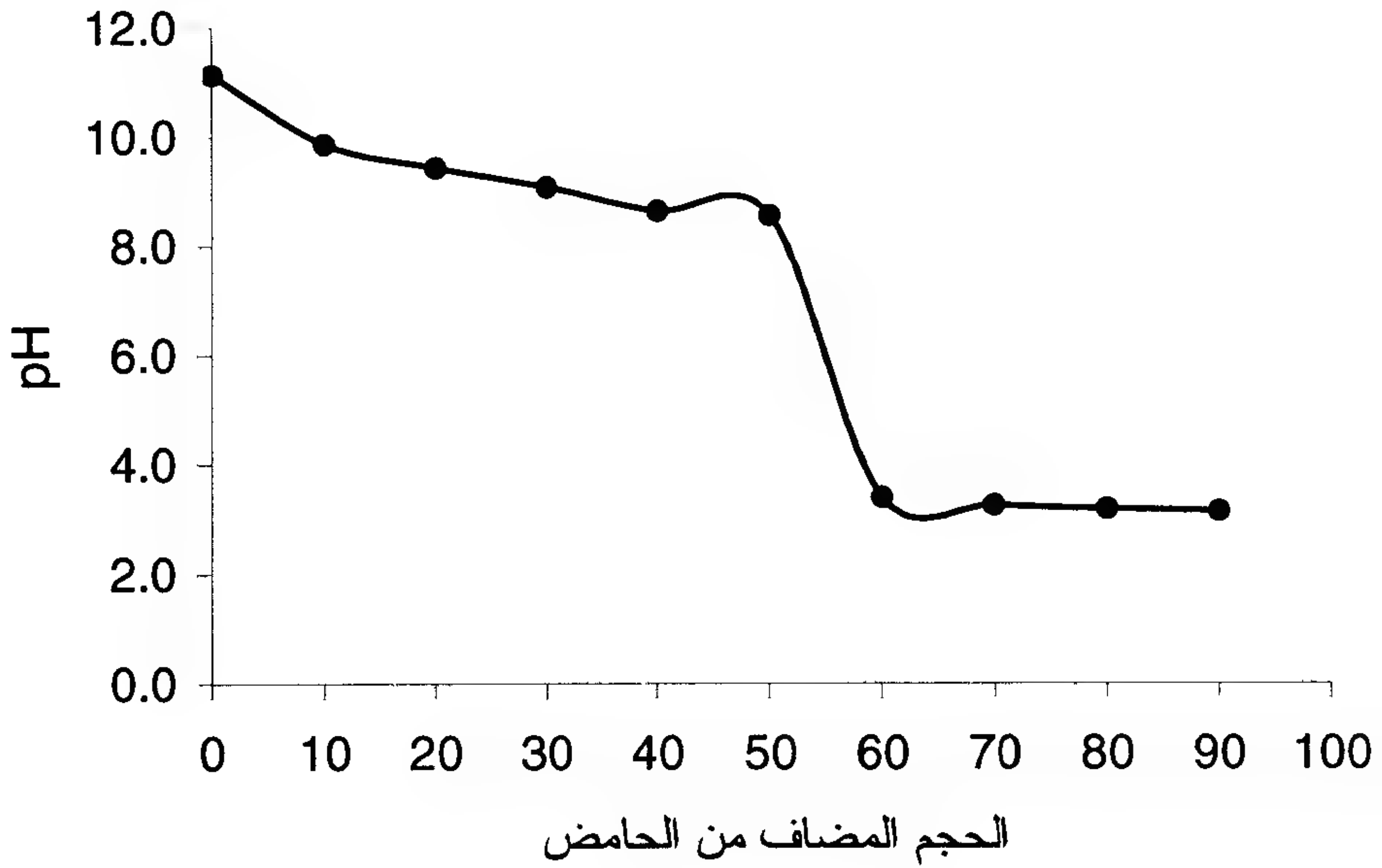
شكل (2-13)

(C) معايرة حمض قوي مع قاعدة ضعيفة

نأخذ الآن معايرة حمض قوي (HCl) تركيزه (0.1M) مع قاعدة ضعيفة (NH_3) حجمها 50 سم³ وتركيزها (0.1M) وبنفس الطريقة السابقة نجد قيم pH مع كل إضافة من الحامض كما هو موضح بالجدول (13-3) ونرسم العلاقة بين قيمة pH والحجم المضاف نحصل على منحنى المعايرة كما في موضح بالشكل (13-3)

جدول (13-3)

حجم HCl المضاف	00	10	20	30	40	50	60	70	80	90
pH	11.13	9.86	9.43	9.08	8.65	8.56	3.40	3.26	3.19	3.14



الشكل (13-3)

ونرى أن دليل الميثيل البرتقالي هو الدليل المناسب لهذا النوع من المعايرة

(D) معايرة حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة

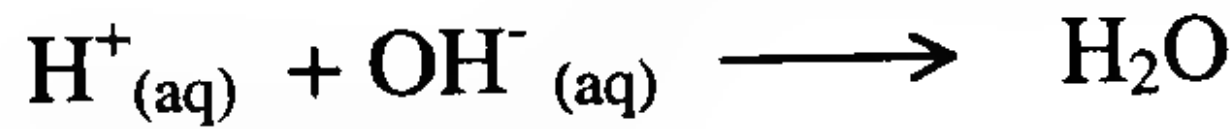
حيث إن كل من الحمض والقاعدة الكتروليتان ضعيفان وعادة لا تجري معايرة من هذا النوع

مثال :

- احسب تركيز $[OH^-]$ لمحلول تكون بخلط 200 سم³ من HNO_3 تركيزه (0.5M) مع 300 سم³ من هيدروكسيد الصوديوم تركيزها (0.5M) .

الحل :

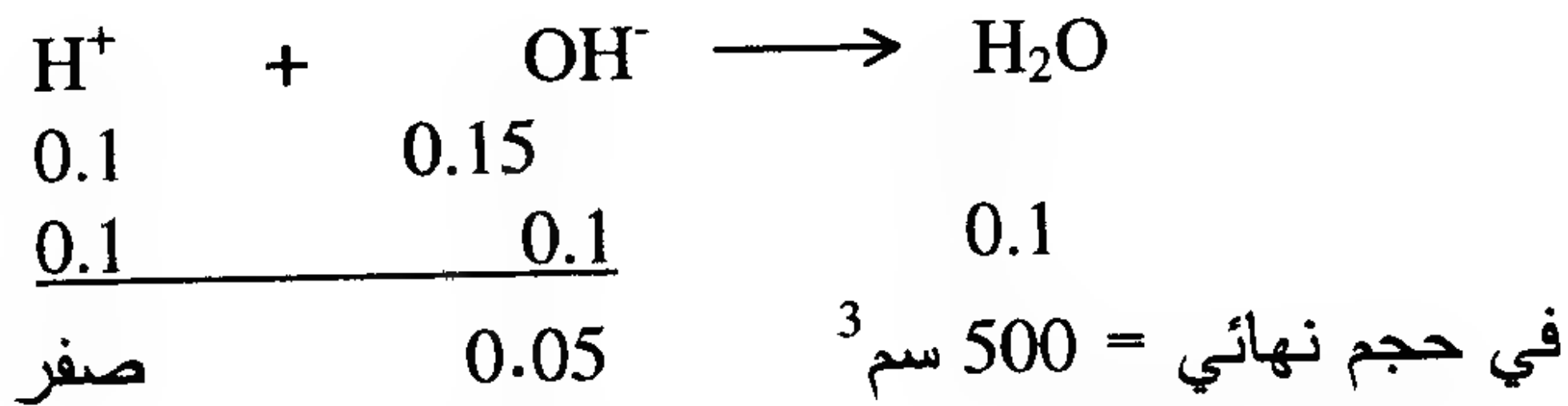
- بخلط المحلولين سيحدث تفاعل تعادل كالآتي :



عدد مولات $[H^+]$ في المحلول = $V_L \times M = \frac{200}{1000} \times 0.5 = 0.1$ مول

عدد مولات $[OH^-]$ في المحلول = $\frac{300}{1000} \times 0.5 = 0.15$ مول

باعتبار 1.0 مول من الحمض سيتعادل مع 1.0 مول من القاعدة وفقاً معادلة التعادل



$$[OH^-] = \frac{0.05}{\frac{500}{1000}} = \frac{0.05}{0.5} = 0.1M$$

7- الذوبانية وثابت حاصل ضرب الذوبانية :

Solubility and Solubility product constant

معظم المواد الكيميائية تذوب في مذيبياتها ولكنها تتفاوت في درجة الذوبان فمنها مركبات تذوب بسرعة في المذيب ويطلق عليها مواد سريعة الذوبان مثل كلوريد الصوديوم (NaCl) في الماء ومنها ما هو شحيح الذوبان أي أن كمية بسيطة جداً تذوب والباقي يبقى في حالة اتزان ديناميكي مع أيوناته في المحلول مثل فلوريد الفضة (NaF) في الماء ومفهوم حاصل ضرب الذوبانية يتعلق مبدأ ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان في الماء حيث أن الأملاح شحيحة الذوبان تعمل على تشبع المحلول بأيونات الملح وينشأ في المحلول حالة من الاتزان غير المتجانس بين الملح الصلب غير الذائب وأيوناته الذائبة في المحلول المشبع .

مثال : كلوريد الفضة



وبتطبيق قانون فعل الكتلة على هذا الاتزان نحصل على

$$K_c = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{(s)}]}$$

وحيث إن التركيز المولاري للملح الصلب $[\text{AgCl}_{(s)}]$ = الوحدة

$$K_c \cdot x [\text{AgCl}_{(s)}] = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

ويطلق على قيمة الثابت ناحية اليسار بثابت حاصل ضرب الذوبانية (K_{sp}) بينما يطلق على حاصل ضرب $[Ag^+]$ $[Cl^-]$ جهة اليمين بالحاصل الأيوني . ويعرف K_{sp} بأنه حاصل ضرب الذوبانية لكلوريد الفضة عند درجة حرارة ثابتة وعلى ذلك يمكن تعريف حاصل ضرب الذوبانية لملاح شحيح الذوبان " بأنه حاصل ضرب تركيز الأيونات التي توجد في حالة الاتزان مع الملح (الصلب) غير الذائب مرفوعة لأس معاملها في معادلة الاتزان" من هذا التعريف يتضح أن الأملاح شحيحة الذوبان يكون حاصل ضرب إذابتها صغيراً نسبياً ومن ثم يمكن ترسيبها بسهولة من المحلول أما الأملاح السهلة الذوبان فيكون حاصل ضرب الذوبانية لها كبير ويصعب ترسيبها من المحلول .

عندما يكون الملح شحيح الذوبان أحادي – أحادي الأيون مثل كلوريد الفضة يمكن تمثيل اتزانه كما يلي :



$$\therefore K_{sp}(AgCl) = [Ag^+] [Cl^-]$$

وإذا رمزنا (لذوبانيته Solubility) (أي عدد المولات منه التي تذوب أو تشبع لتراً واحد من المحلول) بالرمز (S mol/L)، فإن تركيز كل من أيونات الفضة وأيونات الكلور في المحلول المشبع هو (S gm-ion/L) وتكون العلاقة بين حاصل الإذابة لكلوريد الفضة وذوبانيته كالآتي :



$$\therefore K_{s.p}(AgCl) = S \times S = S^2$$

$$\therefore S = \sqrt{K_{s.p}(AgCl)}$$

من ذلك يتضح أن ملح شحيح الذوبان ولكن أحادي – أحادي الأيون (أي يعطي أيونين فقط في المحلول) مثل كلوريد الفضة ($AgCl$) أو كبريتيد النحاس (CuS) أو

كبريتات الرصاص (PbSO_4)، يمكن حساب "الذوبانية" بمعرفة قيمة حاصل الإذابة للملح والعكس صحيح .

ففي حالة كلوريد الفضة مثلاً تكون قيمة ذوبانيته :

$$\text{جم مول} / \text{لتر} = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ (S)}$$

وبالمثل ، فإن ذوبانية كبريتات الرصاص (PbSO_4) تكون :

$$\text{جم مول} / \text{لتر} = \sqrt{1.0 \times 10^{-8}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ (S) وهكذا .}$$

أما إذا كان الملح شحيح الذوبان ولكن أحادي – ثنائي الأيون (أي يعطي 3 أيونات في المحلول) مثل كلوريد الرصاص (PbCl_2) فيمكن تمثيل اتزانه الأيوني كما يلي :



$$\therefore K_{s,p}(\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^{-}]^2$$

وإذا رمزنا لذوبانية كلوريد الرصاص في الماء بالرمز ($S \text{ mol/L}$) يكون تركيز أيون الرصاص في المحلول المشبع ($S \text{ gm-ion/L}$) ويكون تركيز أيون الكلور في المحلول المشبع ($2 S \text{ gm-ion/L}$) وتكون العلاقة بين حاصل الإذابة لكلوريد الرصاص وذوبانيته على الوجه الآتي :

$$\begin{aligned}\therefore K_{s.p}(\text{PbCl}_2) &= [\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^-]^2 \\ &= (S) \times (2S)^2 \\ &= 4S^3 \\ \therefore \text{Solubility } (S) &= \sqrt[3]{K_{sp}/4}\end{aligned}$$

وبالنسبة إلى الملح شحيح الذوبان ثنائي - ثلاثي الأيون (أي يعطي 5 أيونات في المحلول) مثل كبريتيد البزموت Bi_2S_3 ويمثل الاتزان الأيوني في المحلول المشبع للملح ، والعلاقة بين حاصل الإذابة والذوبانية كما يلي :

$$\begin{aligned}\text{Bi}_2\text{S}_3 &\rightleftharpoons 2 \text{Bi}^{+++} + 3 \text{S}^{-} \\ \therefore K_{s.p}(\text{Bi}_2\text{S}_3) &= [\text{Bi}^{+++}]^2 [\text{S}^{-}]^3 \\ &= (2S)^2 \times (3S)^3 \\ &= 108 S^5 \\ S &= \sqrt[5]{108}\end{aligned}$$

وتتضح أهمية مبدأ حاصل الإذابة من خلال استخداماته المفيدة لمعرفة ترسيب المواد الشحيحة الذوبان (الرواسب) من المحلول والتي هي هدف أساسي من أهداف التحليل الكيميائي النوعي ، إذ يمكن بمعرفة قيمة حاصل الإذابة ($K_{s.p}$) لمادة معينة وحساب قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات المكونة لهذه المادة ، فإنه يمكن التنبؤ بسهولة عن إمكانية ترسيب هذه المادة من عدمه .

فإذا كانت قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أقل من حاصل الإذابة لا تترسب المادة مطلقاً .

أما إذا كانت قيمة حاصل ضرب تركيز الأيونات في المحلول أكبر من حاصل الإذابة للمادة، فإن القدر الزائد من هذه المادة يترسب فوراً . وبعد الترسيب فإن

المحلول سوف يبقى مشبعاً بالأيونات التي قيمة حاصل ضرب تركيزها يساوي تماماً قيمة حاصل الإذابة للمادة المعينة .

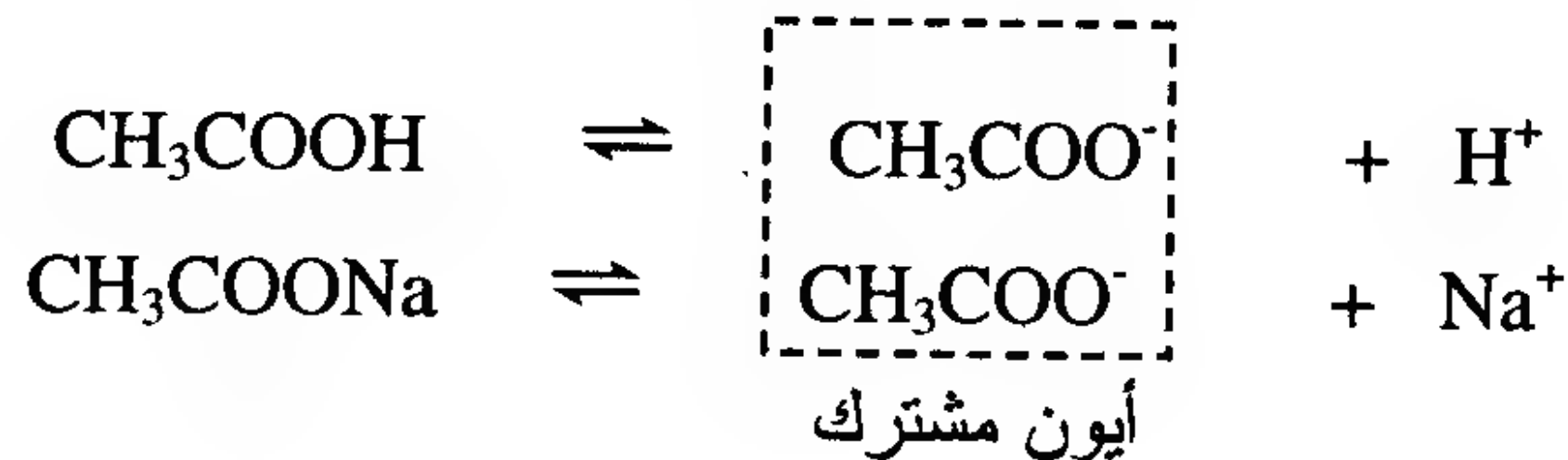
وكقاعدة عامة يمكن القول إن " أي مادة لا تترسب من المحلول إلا إذا زاد حاصل ضرب تركيز أيوناته في المحلول عن حاصل الإذابة لهذه المادة " ويتبع ذلك أن المواد الشحيحة الذوبان والتي حاصل إذابتها صغير للغاية يمكن ترسيبها من المحلول بسهولة ، أما المواد السهلة الذوبان التي لها حاصل إذابة كبير فإنه يصعب ترسيبها من المحاليل .

ويتضمن الجدول (7-13) قيم حاصل إذابة لبعض الأملاح غير العضوية الشحيحة الذوبان عند درجة 25 م .

8- تأثير الأيون المشترك : The common ion effect

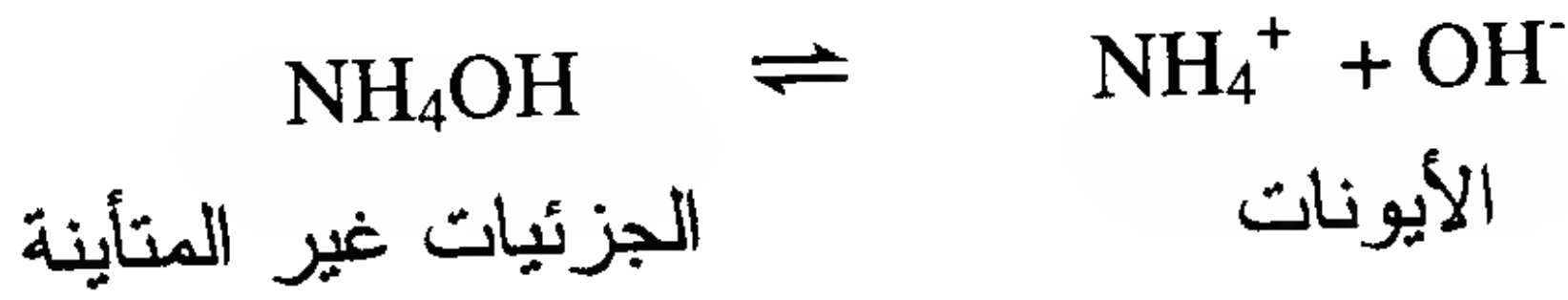
عرفنا في الباب الثاني عشر (الاتزان الكيميائي) مبدأ لوشاتليه والذي ينص على أنه إذا تأثر نظام في حالة اتزان بمؤثر خارجي (تركيز ، ضغط ، حرارة) فإن الاتزان ينزاح إلى الجهة التي تعاكس هذا الأثر وتبطل مفعوله .

إذا أخذنا محلولاً لحمض الخليك تركيزه 0.1 مولاري وكشفنا عليه بدليل الميثيل البرتقالي (methyl orange) فإنه يعطي لوناً أحمر وإذا أضفنا إليه محلولاً لخلات الصوديوم فإن لونه يتحول إلى الأصفر مبيناً أن إضافة خللات الصوديوم قللت من تركيز حمض الخليك وهذه الملاحظة العملية يمكن شرحها وفقاً لقاعدة لوشاتليه فحمض الخليك المتزن وخلات الصوديوم المتزنة توضح كالاتي



نلاحظ انحياز الاتزان عند إضافة خلات الصوديوم ناحية اليسار ونقص تبعاً لذلك أيون $[H^+]$ لوجود أيون الخلات (CH_3COO^-) كأيون مشترك يعمل على تقليل تركيز أيون $[H^+]$ في المحلول وبذا تقل الحامضية ويتغير لون الدليل .

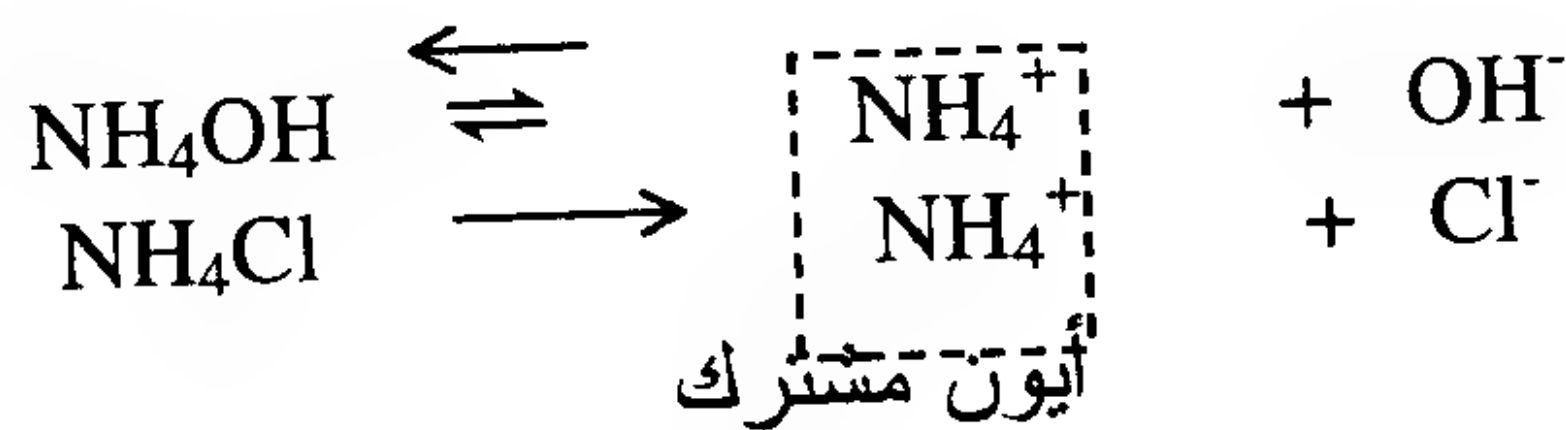
تتأين الإلكتروليتات الضعيفة تأيناً جزئياً في المحلول (أي تتحول بعض الجزيئات غير المتأينة إلى أيونات) ويمكن تمثيل هذا التأين باعتبار تأين هيدروكسيد الأمونيوم (قاعدة ضعيفة) كما يلي :



وحيث إن الجزيئات والأيونات في حالة اتزان ديناميكي ، فإن تركيز الأيونات والجزيئات غير المتأينة في المحلول يخضع لقانون فعل الكتلة .

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K_b$$

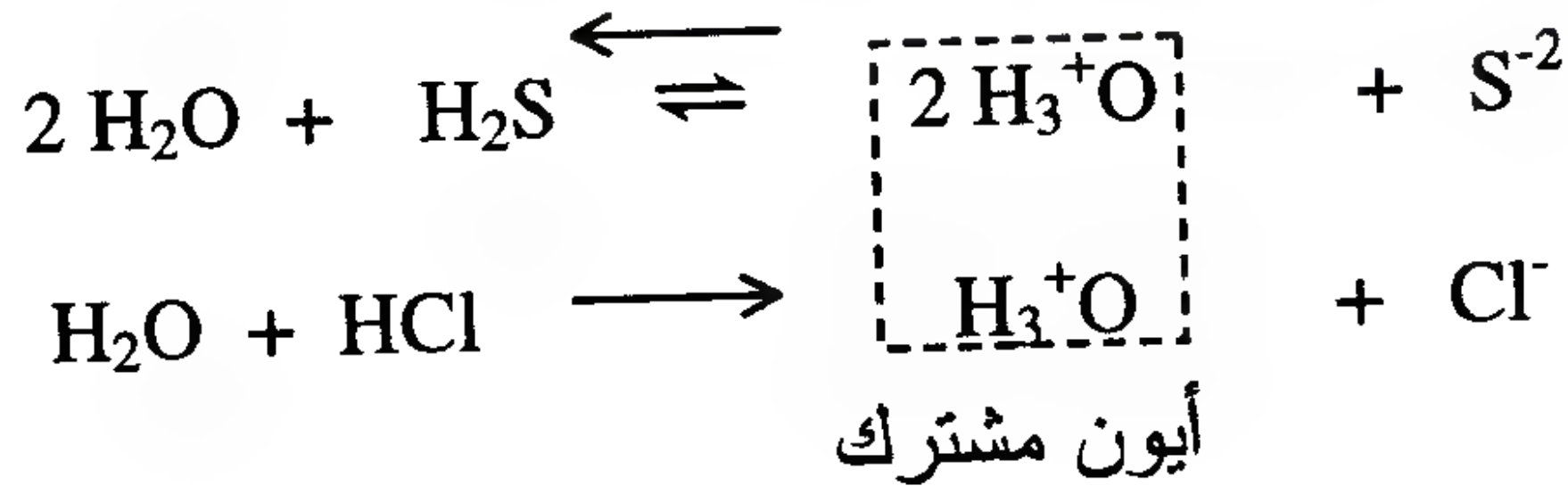
حيث K_b هو ثابت التأين أو ثابت التفكك للقاعدة الضعيفة . وبإضافة الكتروليت قوي يحتوي على أيون مشترك إلى هذا المحلول وذلك مثل محلول كلوريد الأمونيوم ، فإن هذا الملح الأخير يتأين كلية ليعطي أيونات الأمونيوم وأيونات الكلوريد ويمكن تمثيل الاتزان الأيوني في المحلول على الوجه الآتي :



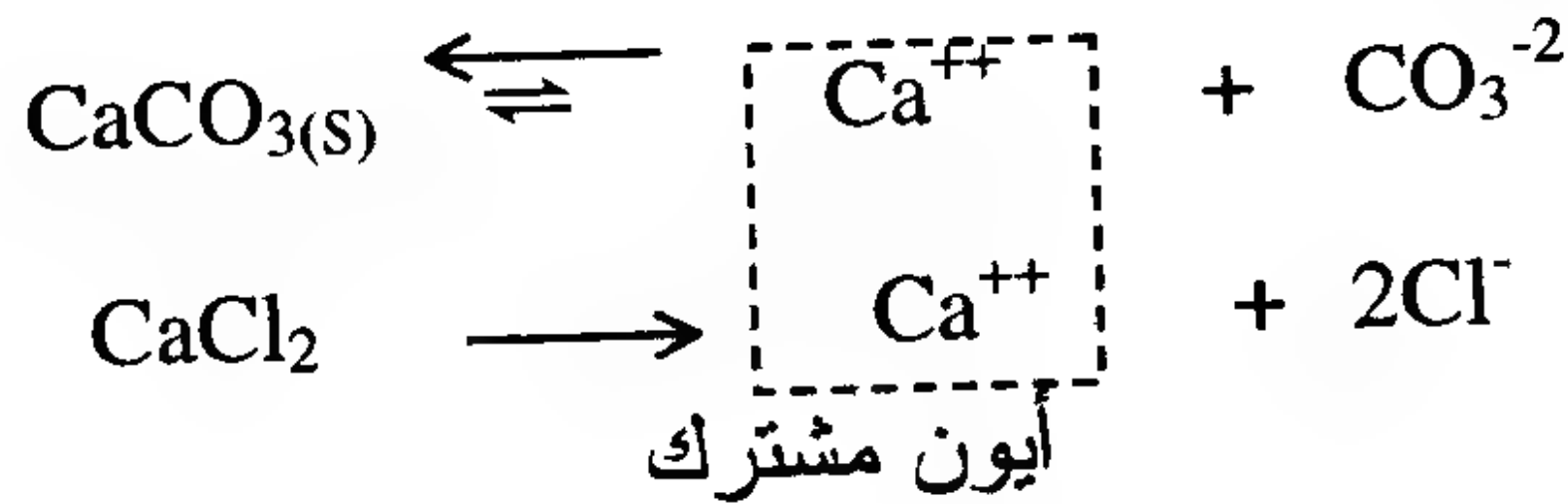
ويعرف أيون الأمونيوم (NH_4^+) حينئذ ((بالأيون المشترك)) (Common Ion) لأنه يكون فعلاً مشتركاً بين الالكتروليت الضعيف والالكتروليت القوي، وتؤثر زيادة تركيزه في المحلول الناتجة عن التأين الكامل لكلوريد الأمونيوم تأثيراً مباشراً على الاتزان الأيوني لهيدروكسيد الأمونيوم إذ تدفعه في اتجاه عدم التأين للأخير أي في آتاه اليسار كما هو موضح بالسهم العلوي ويزداد حينئذ تركيز الجزيئات غير المتأينة و هذا تسبب إضافة كلوريد الأمونيوم في النهاية في كبت تأين القاعدة الضعيفة . وتعرف هذه النتيجة الأخيرة بتأثير أو (فعل الأيون المشترك) ويمكن التعبير عن هذه القاعدة بصفة عامة على الوجه الآتي "إضافة الكتروليت قوي إلى الكتروليت ضعيف بينهما أيون مشترك يعمل على تقليل تركيز الأيون المشترك للالكتروليت الضعيف"

ويبدو تأثير وفعل الأيون المشترك واضحاً في الكشف على المجموعة الثالثة في الشق القاعدي والمرسب العام لها هو خليط من كلوريد الأمونيوم ، وهيدروكسيد الأمونيوم وسيفهم الطالب في هذه المرحلة أن فائدة كلوريد الأمونيوم هي لتقليل تركيز أيون الهيدروكسيد في المحلول والتحكم فيه بفعل الأيون المشترك كما تم توضيحه بالمثال السابق .

ومثال آخر لفعل الأيون المشترك واستخدامه في عملية فصل العناصر والتحكم في تركيز الأيونات في عملية التحليل النوعي هو استخدام حمض الهيدروكلوريك المخفف لكبت تأين كبريتيد الهيدروجين في المحلول . وهذا الخليط يستخدم لترسيب عناصر المجموعة الثانية في الشق القاعدي . فكبريتيد الهيدروجين الكتروليت ضعيف يتأين جزئياً في المحلول ليكون أيونات الهيدروجين وأيونات الكبريت، أما حمض الهيدروكلوريك فهو الكتروليت قوي، ويتأين كلية في المحلول إلى أيونات الهيدروجين وأيونات الكلور وينشأ في المحلول الاتزان الآتي :



ويكون أيون الهيدرونيوم = أيون الهيدروجين هو (الأيون المشترك) . وتتسبب زيادة تركيزه في المحلول نتيجة لإضافة حمض الهيدروكلوريك إلى توجيه الاتزان ناحية اليسار حسب اتجاه السهم العلوي وكبت تأين كبريتيد الهيدروجين . أي أن إضافة الكتروليت قوي مثل حمض الهيدروكلوريك إلى الكتروليت ضعيف مثل كبريتيد الهيدروجين تقلل من تركيز أيون الكبريت في المحلول حسب قاعدة الأيون المشترك. مثال آخر يوضح فعل الأيون المشترك يتعلق بتفسير أو تعليل اختلاف ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان في الماء وفي محاليل الالكتروليتات وقد وجد أن ذوبانية كربونات الكالسيوم (CaCO_3) في الماء وهو ملح شحيح الذوبان (0.0067gm/L) أكبر منها في محاليل الالكتروليتات المحتوية على أيون مشترك مع هذا الملح مثل كلوريد الكالسيوم CaCl_2 ويمكن تفسير ذلك بتعليق الملح الصلب $\text{CaCO}_3(\text{s})$ في محلول كلوريد الكالسيوم CaCl_2 يكون الأيون المشترك هو أيون Ca^{++} ويمكن تمثيل الاتزان كما يلي :



نلاحظ أن الاتزان سوف ينحرف ناحية اليسار أي في الاتجاه الذي يقلل من ذوبان كربونات الكالسيوم (في اتجاه السهم العلوي) وبذا تكون ذوبانية كربونات الكالسيوم في هذا المحلول أقل من ذوبانيتها في الماء النقي نتيجة لفعل الأيون المشترك .

9- متى يتكون الراسب :

يتكون الراسب في المحلول إذا كان :

حاصل الضرب الايوني $K_{sp} < (\text{محلول فوق مشبع})$ يتكون راسب

ولايتكون راسب في المحلول إذا كان :

لن يتكون راسب $\left\{ \begin{array}{l} \text{حاصل الضرب الايوني } K_{sp} = (\text{محلول مشبع}) \\ \text{حاصل الضرب الايوني } K_{sp} > (\text{محلول غير مشبع}) \end{array} \right.$

جدول (13-4) : قيم ثابت تأين بعض المركبات الحامضية K_a عند الدرجة 25°C

Name	Formula	K_a (25 °C)
Perchloric acid	HClO_4	Large كبير
Hydriodic acid	HI	Large كبير
Hydrobromic acid	HBr	Large كبير
Sulfuric acid	H_2SO_4	Large كبير
Hydrochloric acid	HCl	Large كبير
Nitric acid	HNO_3	Large كبير
Hydronium ion	H_3O^+	---
Sulfurous acid	H_2SO_3	1.2×10^{-2}
Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	1.0×10^{-2}
Phosphoric acide	H_3PO_4	7.1×10^{-3}
Citric acid	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	7.1×10^{-4}
Nitrous acid	HNO_2	7.1×10^{-4}
Hydrofluoric acid	HF	6.8×10^{-4}
Formic acid	HCHO_2	1.8×10^{-4}
Barbituric acid	$\text{HC}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3$	9.8×10^{-5}
Ascorbic acid	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	7.9×10^{-5}
Acetic acid	$\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$	1.8×10^{-5}
Carbonic acid	H_2CO_3	4.5×10^{-7}
Hydrogen sulfide (aq)	H_2S	9.5×10^{-8}
Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	6.6×10^{-8}
Dihydrogen phosphate ion	H_2PO_4^-	6.3×10^{-8}
Hypochlorous acid	HOCl	3.0×10^{-8}
Hydrogen cyanide (aq)	HCN	6.2×10^{-10}
Ammonium ion	NH_4^+	5.7×10^{-10}
Bicarbonate ion	HCO_3^-	4.7×10^{-11}
Monohydrogen phosphite ion	HPO_4^{2-}	4.5×10^{-13}
Hydrogen Sulfide ion	SH^-	1.3×10^{-14}

INCREASING ACID STRENGTH

جدول (13-5) : قيم ثابت تأين بعض المركبات القاعدية K_b عند الدرجة 25°C

K_b Values for Bases^a

	Name	Formula	K_b (25 °C)
	HYDROXIDE ION	OH^-	—
	Sulfide ion	S^{2-}	7.7×10^{-1}
	Phosphate ion	PO_4^{3-}	2.2×10^{-2}
	Carbonate ion	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}
	Ammonia	NH_3	1.8×10^{-5}
	Cyanide ion	CN^-	1.6×10^{-5}
	Hypochlorite ion	ClO^-	3.3×10^{-7}
	Monohydrogen phosphate ion	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}
	Sulfite ion	SO_3^{2-}	1.5×10^{-7}
	Hydrogen sulfide ion	SH^-	1.1×10^{-7}
	Bicarbonate ion	HCO_3^-	2.6×10^{-8}
	Acetate ion	$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$	5.7×10^{-10}
	Hydrofluoric acid	$\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_6$	1.3×10^{-10}
	Barbiturate ion	$\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_3^-$	1.0×10^{-10}
	Formate ion	CHO_2^-	5.6×10^{-11}
	Fluoride ion	F^-	1.5×10^{-11}
	Citrate ion	$\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$	1.4×10^{-11}
	Nitrite ion	NO_2^-	1.4×10^{-11}
	Dihydrogen phosphate ion	H_2PO_4^-	1.4×10^{-12}
	Sulfate ion	SO_4^{2-}	9.8×10^{-13}
	Hydrogen sulfite ion	HSO_3^-	8.1×10^{-13}
	WATER	H_2O	—
	Nitrate ion	NO_3^-	Very small صغير
	Chloride ion	Cl^-	Very small صغير
	Hydrogen sulfate ion	HSO_4^-	Very small صغير
	Bromide ion	Br^-	Very small صغير
	Iodide ion	I^-	Very small صغير
	Perchlorate ion	ClO_4^-	Very small صغير

جدول (13-6) : قيم K_a و pK_a لبعض الحموض متعددة البروتونات عند 25°C

Acid	H^+	K_a	pK_a
Ascorbic acid, $H_2C_6H_6O_6$	1st	7.9×10^{-5}	4.10 (24°C)
	2nd	1.6×10^{-12}	11.79 (16°C)
Carbonic acid, H_2CO_3	1st	4.5×10^{-7}	6.35
	2nd	4.5×10^{-11}	10.33
Citric acid $H_3C_6H_5O_7$	1st	7.1×10^{-4}	3.15 (18°C)
	2nd	1.7×10^{-5}	4.77 (18°C)
	3rd	6.3×10^{-6}	5.19 (18°C)
Hydrogen sulfide, H_2S	1st	9.5×10^{-8}	7.02
	2nd	1.3×10^{-14}	13.89
Phosphoric acid, H_3PO_4	1st	7.1×10^{-3}	2.15
	2nd	6.3×10^{-8}	7.20
	3rd	4.5×10^{-13}	12.35
Sulfuric acid, H_2SO_4	1st	Large	
	2nd	1.0×10^{-2}	2.00
Sulfurous acid, H_2SO_3	1st	1.2×10^{-2}	1.92
	2nd	6.6×10^{-8}	7.18

جدول (7-13) ثابت حاصل ضرب الذوبانية K_{sp} لبعض الأملاح عند الدرجة 25°C

Solubility Product Constants^a

Type	Salt	Ions of Salt	K_{sp} (25 °C)
Halides	CaF_2	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	3.9×10^{-11}
أملاح	PbF_2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$	3.6×10^{-8}
الهالوجينات	AgCl	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	1.8×10^{-10}
	AgBr	$\text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	5.0×10^{-13}
	AgI	$\text{Ag}^+ + \text{I}^-$	8.3×10^{-17}
	PbCl_2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	1.7×10^{-5}
	PbBr_2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$	2.1×10^{-6}
	PbI_2	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	7.9×10^{-9}
Hydroxides	Al(OH)_3	$\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	3×10^{-34} (b)
أملاح	Ca(OH)_2	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	6.5×10^{-6}
الهيدروكسيدات	Fe(OH)_2	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	7.9×10^{-16}
	Fe(OH)_3	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	1.6×10^{-39}
	Mg(OH)_2	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^-$	7.1×10^{-12}
	Zn(OH)_2	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	3.0×10^{-16} (c)
Sulfides	Ag_2S	$2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	8×10^{-51}
أملاح	CdS	$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-}$	1×10^{-27}
الكبريتيدات	CoS	$\text{Co}^{2+} + \text{S}^{2-}$	5×10^{-22} (d)
	CuS	$\text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	8×10^{-37}
	FeS	$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	8×10^{-19}
	HgS	$\text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$	5×10^{-54} (e)
	NiS	$\text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	4×10^{-20} (f)
	PbS	$\text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	3×10^{-28}
	SnS	$\text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	1.3×10^{-26}
	ZnS	$\text{Zn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	3×10^{-23} (g)
Carbonates	Ag_2CO_3	$2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	8.1×10^{-12}
أملاح	CaCO_3	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	4.5×10^{-9} (h)
الكربونات	SrCO_3	$\text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.3×10^{-10}
	BaCO_3	$\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	5.0×10^{-9}
	CoCO_3	$\text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	1.0×10^{-10}
	NiCO_3	$\text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	1.3×10^{-7}
	ZnCO_3	$\text{Zn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	1.0×10^{-10}
Chromates	Ag_2CrO_4	$2\text{Ag}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	1.2×10^{-12}
أملاح الكرومات	PbCrO_4	$\text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	1.8×10^{-14} (i)
Sulfates	CaSO_4	$\text{CaSO}_4 + \text{SO}_4^{2-}$	2.4×10^{-5}
أملاح	SrSO_4	$\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	3.2×10^{-7}
الكبريتات	BaSO_4	$\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	1.1×10^{-10}
	PbSO_4	$\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	6.3×10^{-7}

مسائل محلولة في الاتزان الأيوني

1- احسب ثابت تأين حمض الخل K_a إذا علمت أن تركيزه الابتدائي (0.1 mol/L) وأن نسبة تأينه تساوي (1.34%) ؟ .

الحل :

لما كانت نسبة التأين 1.34% فهذا يعني أن :

كل 100 مول يتأين منها 1.34 مول
إذن كل 0.1 مول يتأين منها x

$$x = \frac{1.34 \times 0.1}{100} = 0.00134 \text{ كمية الحمض المتأينة}$$

	CH_3COOH	\rightleftharpoons	CH_3COO^-	$+$	H^+
عند البدء 1)	0.10		0		0
التغير 2)	$\Delta -0.00134$		$+0.00134$		$+0.00134$
عند الاتزان 3)	$(0.10-0.00134)$		0.00134		0.00134

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(0.00134)(0.00134)}{(0.10-0.00134)} = 1.82 \times 10^{-5}$$

2- تبلغ قيمة ثابت تأين حمض الخل $(K_a = 1.85 \times 10^{-5})$ عند الدرجة 25°C ، احسب التركيز المولي لأيونات H^+ والنسبة المئوية المتأينة من الحمض إذا علمت أن تركيزه الابتدائي يساوي (0.50 mol/L) .

	CH_3COOH	$=$	CH_3COO^-	$+$	H^+
عند البدء 1)	0.50		0		0
التغير 2)	$\Delta -x$		$+x$		$+x$
عند الاتزان 3)	$(0.5 - x)$		x		x

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(x)}{(0.50-x)} = \frac{x^2}{(0.50-x)}$$

$$1.85 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{(0.50-x)}$$

يتوجب حل هذه المعادلة وهي من المرتبة الثانية لنحصل على قيمة x ، ولكن يمكن تبسيط الحل إذا علمنا أنه في المحاليل الضعيفة التآين تكون x صغيرة جداً إذا ما قورنت مع التركيز الابتدائي (0.50) ولذلك يمكن إهمال x مقابل 0.50 أي أن ($x \ll 0.50$) ، وسوف نستخدم معياراً لمدى إمكانية إهمال x وهو:

إذا كان : $\frac{K_a}{[\text{HA}]} < 2.5 \times 10^{-3}$ فيمكن إهمال قيمة x مقابل تركيز $[\text{HA}]$.

وفي مثالنا نجد أن : $\frac{1.85 \times 10^{-5}}{(0.50)} < 2.5 \times 10^{-3}$ ولذلك نهمل x في المقام :

$$1.85 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.50} \Rightarrow x^2 = 9 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}^+] = x = 3 \times 10^{-3} \text{ mol / L}$$

$$\text{النسبة المئوية للتآين} = \frac{\text{كمية الحمض المتآينة}}{\text{كمية الحمض الابتدائية}} = 100 \times \frac{3 \times 10^{-3}}{0.5} = 0.6\%$$

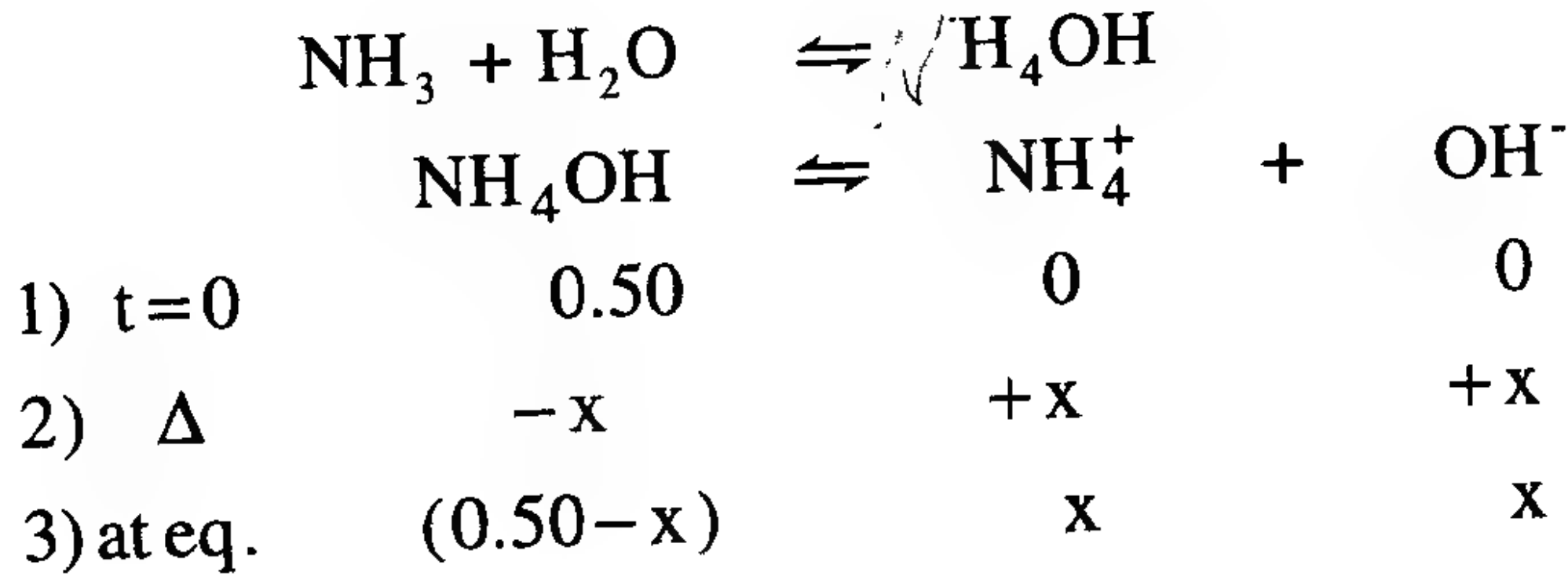
ملحوظة: من مقارنة نتائج المسألتين السابقتين نلاحظ أثر التخفيف على التآين :

المسألة	تركيز الحمض الابتدائي (مول/ل)	النسبة المئوية للتآين
1	0.1	1.34
2	0.5	0.6

أي أنه بازدياد تخفيف المحلول يزداد تآين الحمض الضعيف .

3 - ثابت التآين K_b يساوي 1.8×10^{-5} عند الدرجة 25°C لمحلول غاز الأمونيا في الماء . احسب تركيز أيونات H^+ و pH المحلول ، إذا علمت أن التركيز الابتدائي يساوي (0.50 مول/لتر) .

الحل :



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} = \frac{(x)(x)}{(0.50-x)}$$

يجوز إهمال x مقابل 0.50 لأن : $2.5 \times 10^{-3} < \frac{K_b}{[\text{HB}]}$ ومنه :

$$x^2 = (0.50)(1.8 \times 10^{-5}) \Rightarrow x = [\text{OH}^-] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

وبمعلومية :

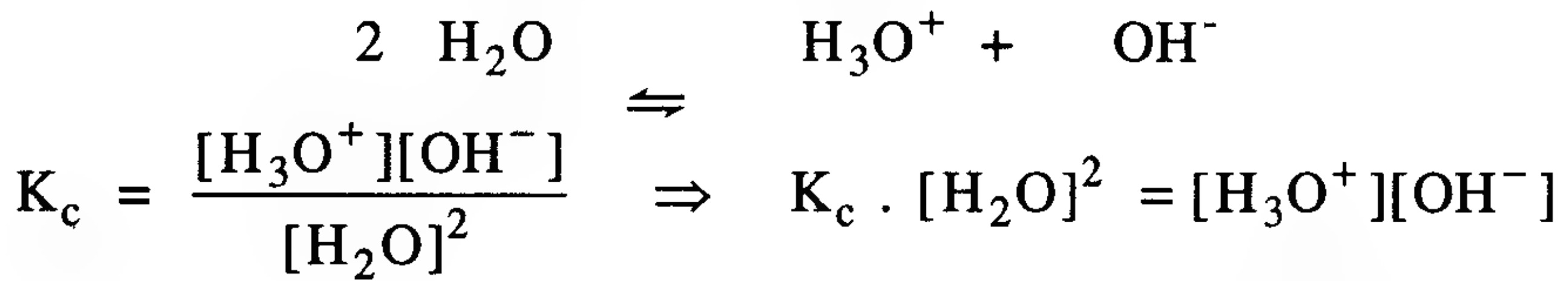
$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad \text{نجد أن :}$$

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{3 \times 10^{-3}} = 3.3 \times 10^{-12} \text{ mol/L}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log[\text{H}^+] = -\log[3.3 \times 10^{-12}] \\ &= 12 - \log 3.3 = 12 - 0.519 = 11.48 \end{aligned}$$

4-بماذا تختلف معادلة ثابت تأين الماء K_w عن ثابت الاتزان الذاتي للماء K_c ؟
الحل :

ثابت الاتزان الذاتي للماء K_c هو ثابت كيميائي يدخل فيه تركيز الماء غير المتأين ، أما ثابت تأين الماء فهو ثابت آخر يساوي ثابت الاتزان الذاتي للماء مضروباً بالرقم (55.6)، أي (55.6 التركيز المولاري للماء) :



$$K_c \cdot [55.6]^2 = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

$$\therefore K_w = K_c \cdot [55.6]^2$$

5- كيف نعرّف المحاليل الحامضية ، والقاعدية ، والمتعادلة في الماء :
أ (بمفهوم $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$. ب) بمفهوم pH .
الحل :

- المحلول الحامضي : يكون فيه :

$$10^{-7} > [\text{H}^+] \text{ أو } [\text{OH}^-] < [\text{H}^+]$$

$$10^{-7} < [\text{OH}^-] \text{ أو } [\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$$

$$7 > \text{pH}$$

- المحلول القاعدي : يكون فيه :

$$10^{-7} > [\text{OH}^-] \text{ أو } [\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$$

$$10^{-7} < [\text{H}^+] \text{ أو } [\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$$

$$7 < \text{pH}$$

- المحلول المتعادل : يكون فيه :

$$10^{-7} = [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] \text{ أو } [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$$
$$7 = \text{pH}$$

6- تزداد قيمة K_w للماء بارتفاع درجة الحرارة .

(آ) ما هو تأثير ارتفاع درجة الحرارة على pH الماء النقي ؟ (هل يزداد أم ينقص ، أم يبقى دون تغير) ؟ .

(ب) هل يصبح الماء النقي أكثر حموضة أم قاعدية بارتفاع درجة حرارته أم يبقى معتدلاً ؟

(جـ) فسر أو اشرح أجوبتك في آ ، ب .

الحل :

(آ) بارتفاع درجة الحرارة تزداد قيمة K_w بمقادير صغيرة (نظراً لضعف تأين الماء) ومن ثم يزداد ناتج ضرب المقاديرين $[\text{H}^+]$ و $[\text{OH}^-]$ ، ولما كان الاتزان الذاتي للماء ينزاح نحو اليمين بارتفاع درجة الحرارة ويعطي مقادير متساوية من أيونات H^+ و OH^- ، لذلك فإن pH سوف يزداد ، ويزداد بالمقابل pOH ويزداد كذلك pK_w .

(ب) يبقى الماء النقي متعادلاً بارتفاع درجة الحرارة نظراً لازدياد تركيز كل من أيونات H^+ و OH^- بنفس المقدار .

7- عند درجة حرارة جسم الإنسان 37°C تبلغ قيمة ثابت تأين الماء

$K_w = 2.4 \times 10^{-14}$. احسب تركيز أيونات H^+ و OH^- و pH ، pOH و

pK_w . ما العلاقة بين pH ، pOH و pK_w عند تلك الدرجة .

الحل :

إن تركيز H^+ و OH^- متساويان ، ولنفرض أن قيمة كل منهما تساوي

x (مول/لتر) .

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

$$2.4 \times 10^{-14} = (x)(x) = x^2 \Rightarrow x = \sqrt{2.4 \times 10^{-14}} = 1.549 \times 10^{-7}$$

$$x = [H^+] = [OH^-] = 1.549 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (1.549 \times 10^{-7}) = 7 - \log 1.549 = 6.81$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1.549 \times 10^{-7}) = 7 - \log 1.549 = 6.81$$

$$pK_w = -\log [K_w] = -\log (2.4 \times 10^{-14}) = 14 - \log 2.4 = 13.62$$

$$pK_w = pH + pOH$$

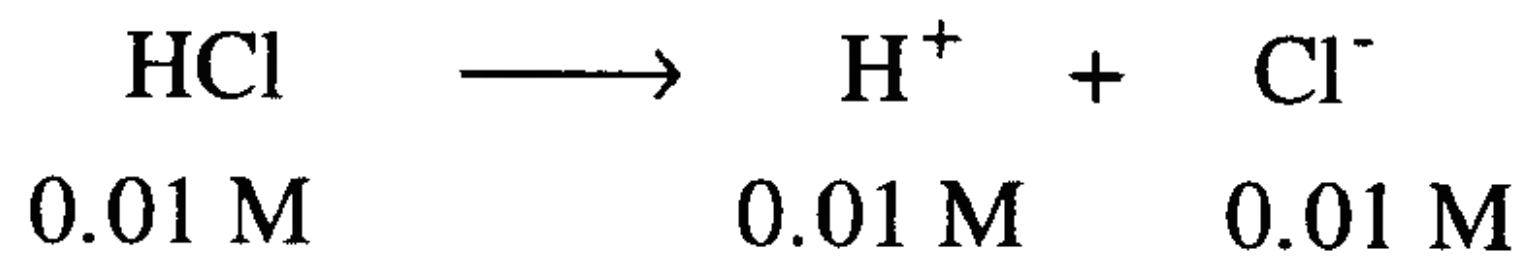
$$13.62 = 6.81 + 6.81$$

تبقى العلاقة pK_w تساوي مجموع قيمتي pH ، pOH صحيحة عند درجة حرارة جسم الانسان .

8- بافتراض أن HCl في محلول مخفف يكون متأينا بنسبة 100 % . ما هو pH محلول تركيزه (0.01 M) ؟

الحل :

حمض الهيدروكلوريك هو حمض قوي يكون متأينا بالكامل (100 %) في محلول مخفف ولذلك نجد :



$$[H^+] = 0.01 \text{ M} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

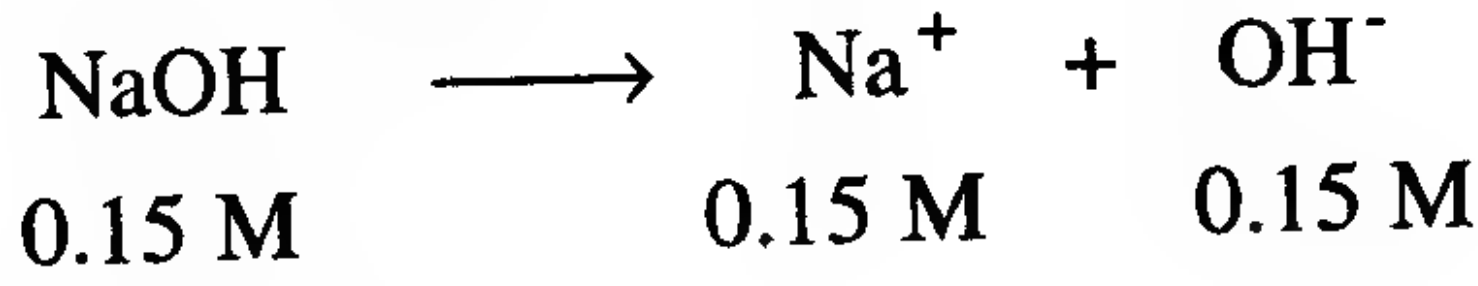
$$pH = -\log [H^+] = -\log (1.0 \times 10^{-2}) = 2 - \log (1.0) = 2.00$$

9- حضر محلول من هيدروكسيد الصوديوم بإذابة (6.0 gm) من $NaOH$ في لتر من المحلول . بافتراض أن التأين تام (100 %) ، ما قيمة pH و pOH المحلول

الحل : نحسب تركيز المحلول مقدرا بعدد المولات المذابة في لتر منه :

$$n = \frac{m}{M} = \left(\frac{6.0 \text{ gm}}{40 \text{ gm/mol}} \right) = 0.15 \text{ mol}$$

هذه الكمية أذيبت في كمية من الماء ثم زيد الحجم إلى لتر واحد ، وهكذا يكون تركيز هيدروكسيد الصوديوم هو 0.15 M أي (مولاري) .



$$[\text{OH}^-] = 0.15 \text{ M} = 15 \times 10^{-2}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log (15 \times 10^{-2}) = 2 - \log 15 = 0.82$$

$$\text{pH} = \text{pK}_w - \text{pOH} = 14 - 0.82 = 13.18$$

10- يساوي pK_a لأجل HCN 9.21 ، ويساوي لأجل HF 3.17 ، أيهما قاعدة برونشتد الأقوى CN^- أم F^- .

الحل :

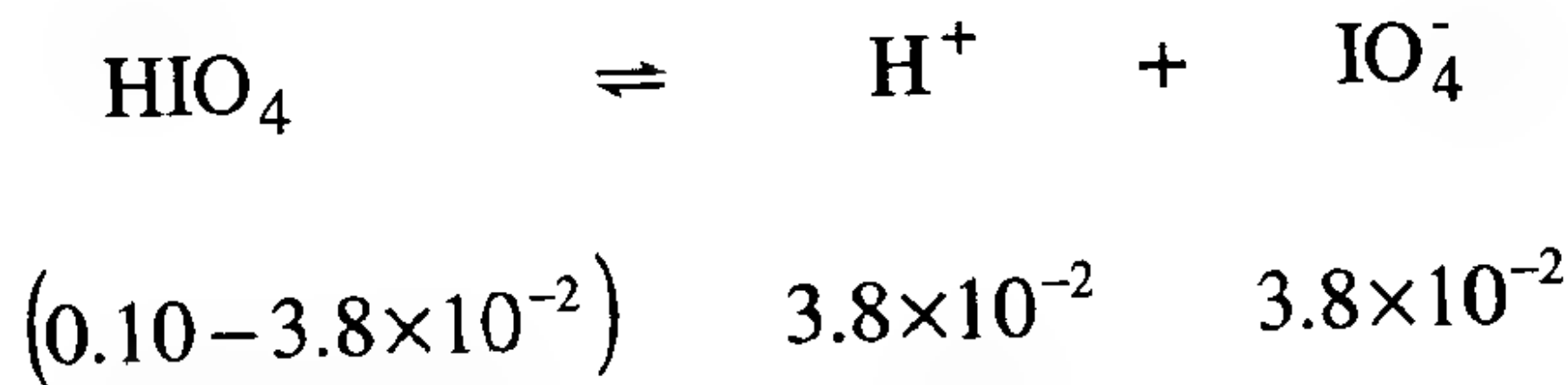
تذكر أن العلاقة بين pK_a وقوة الحمض عكسية أي أن الحمض ذو قيمة pK_a الأكبر هو الأضعف .

إن حمض HCN هو الأضعف من حمض HF .

وتذكر أيضاً أن الحمض الأضعف يرافقه قاعدة أقوى وأن الحمض الأقوى يرافقه قاعدة أضعف ، لذلك يكون CN^- هي القاعدة الأقوى .

11- يعد حمض فوق اليود HIO_4 (بيرايوديك) عامل أكسده وحمض متوسط القوة ، ويساوي تركيز H^+ ($3.8 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$) في محلول (0.10 M) ، احسب K_a و PK_a لهذا الحمض .

الحل :



$$K_a = \frac{[H^+][IO_4^-]}{[HIO_4]} = \frac{(3.8 \times 10^{-2})^2}{(0.10 - 3.8 \times 10^{-2})} = \frac{1.44 \times 10^{-3}}{0.062} = 0.023 = 2.3 \times 10^{-2}$$

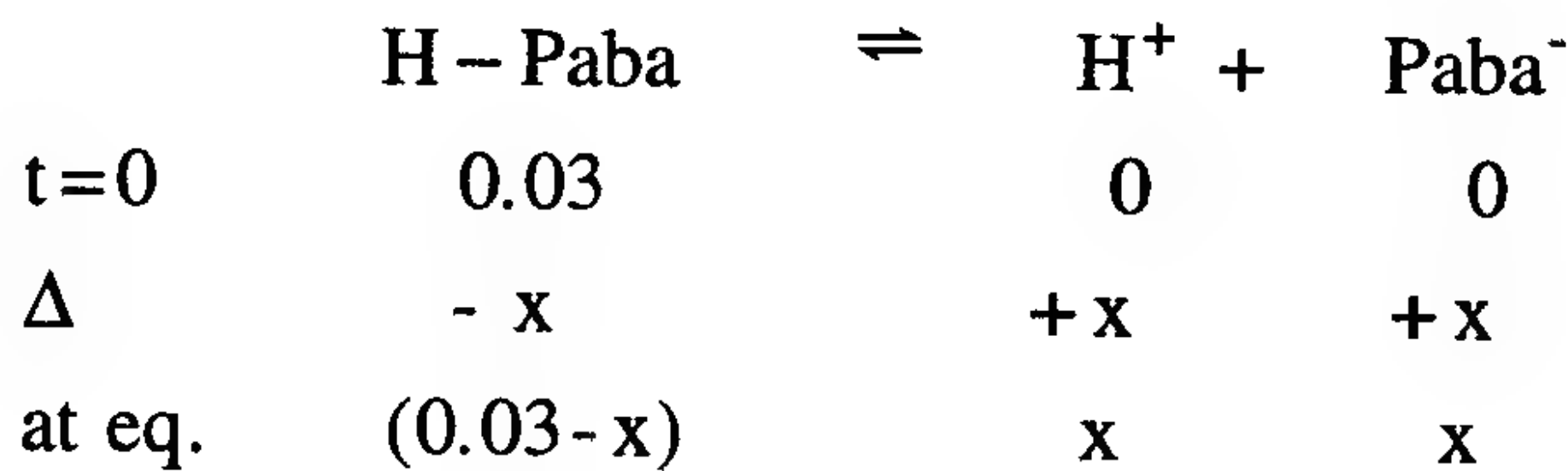
$$pK_a = -\log K_a = -\log (2.3 \times 10^{-2}) = 2 - \log 2.3 = 1.64$$

12- يعد بارا أمينو حمض البنزويك (PABA) مادة فعالة للحماية من أشعة الشمس ، وتستخدم أملاحه بكثرة في صناعة المراهم التي تحمي من أشعة الشمس .
الحمض الذي سنرمز له (H-Paba) هو حمض ضعيف له $pK_a = 4.92$ عند $25^\circ C$. ما قيمة $[H^+]$ و pH لمحلول تركيزه (0.03 M) من هذا الحمض .

الحل :

$$pK_a = -\log K_a \Rightarrow \log K_a = -PK_a$$

$$\log K_a = -4.92 \Rightarrow K_a = 1.20 \times 10^{-5}$$



$$K_a = \frac{[H^+][Paba^-]}{[H - Paba]} = 1.2 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.03-x)} = \frac{x^2}{(0.03-x)}$$

يمكن إهمال x مقابل 0.03 وذلك لأن $\frac{K_a}{[HA]} < 2.5 \times 10^{-3}$ ولذلك نجد :

$$1.2 \times 10^{-5} = \frac{x^2}{0.03} \Rightarrow x^2 = 1.2 \times 10^{-5} \times 0.03 = 3.6 \times 10^{-7}$$

$$x = [H^+] = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (6.0 \times 10^{-4})$$

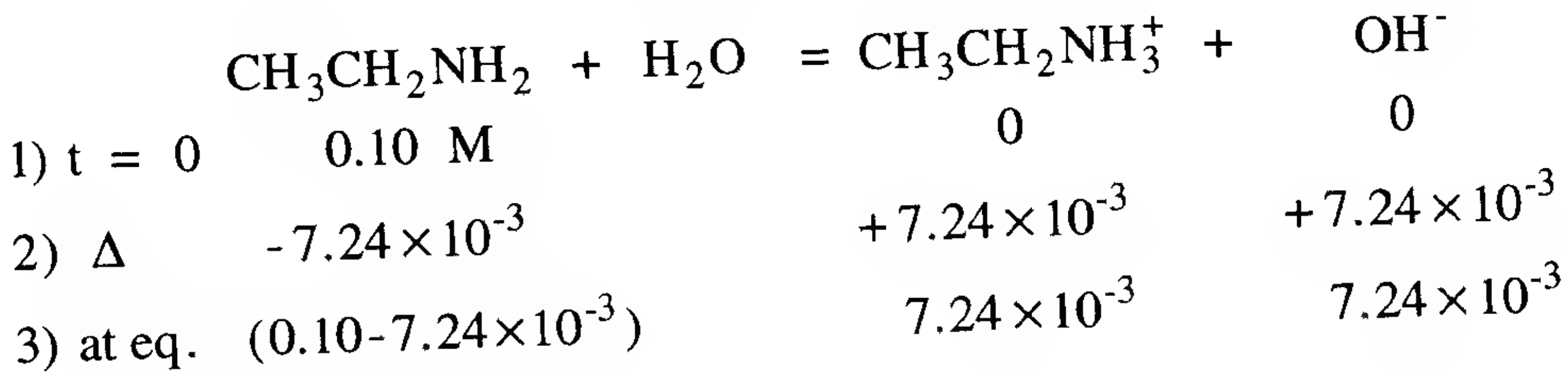
$$= 4 - \log (6.0) = 3.22$$

13- مركب ايثل أمين $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ، له رائحة نفاذة مثل الامونيا ، إنه قاعدة برونشتد . محلول تركيزه (0.10 M) له $\text{pH} = 11.86$ ، احسب K_b و pK_b ثم أوجد pK_a للحمض المرافق $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+$.
الحل :

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 2.14$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \Rightarrow \log[\text{OH}^-] = -\text{POH} = -2.14$$

$$[\text{OH}^-] = 7.24 \times 10^{-3}$$



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]}$$

$$K_b = \frac{(7.24 \times 10^{-3})^2}{(0.10 - 7.24 \times 10^{-3})} = \frac{5.248 \times 10^{-5}}{0.0928} = 5.65 \times 10^{-4}$$

$$\text{pK}_b = -\log K_b = -\log (5.65 \times 10^{-4}) = 3.25$$

$$\text{pK}_a + \text{pK}_b = 14 \Rightarrow \text{pK}_a = 14 - \text{pK}_b$$

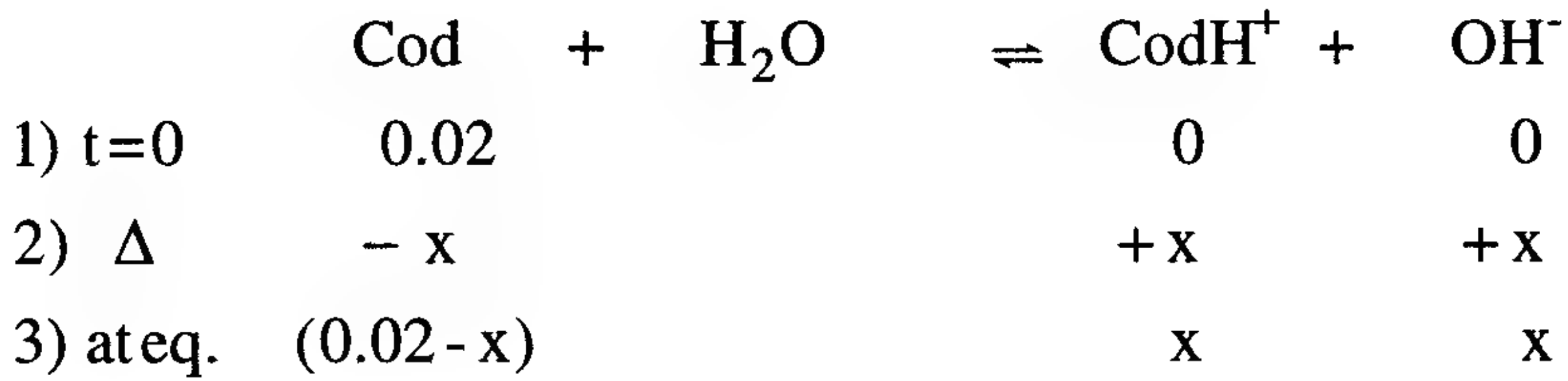
$$\text{pK}_a = 14 - 3.25 = 10.75$$

14- الكودئين دواء ممتاز للسعال يستخلص من الحشيش الخام ، وهو قاعدة ضعيفة له $\text{pK}_b = 5.79$. ما درجة حموضة محلول من الكودئين تركيزه (0.02 M) ؟ (استخدم رمزاً لصيغة الكودئين) .

الحل :

$$pK_b = -\log K_b$$

$$\log K_b = -PK_b = -5.79 \Rightarrow K_b = 1.62 \times 10^{-6}$$



$$K_b = \frac{[CodH^+][OH^-]}{[Cod]} = 1.62 \times 10^{-6} = \frac{x^2}{(0.02-x)}$$

يمكن إهمال x مقابل (0.02) نظراً لصغرهما ولأن $\left(\frac{K_b}{[Cod.]} < 2.5 \times 10^{-3} \right)$

$$1.62 \times 10^{-6} \times 0.02 = x^2 \Rightarrow x = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$[OH] = 1.8 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log [OH] = -\log (1.8 \times 10^{-4}) = 3.75$$

$$pH = 14 - pOH = 14 - 3.75 = 10.25$$

15- عقاقير كثيرة هي قاعدة برونشتد وتحضر محاليلها بإذابة أملاحها لأنها أكثر ذوبانية مع الأحماض القوية . المورفين عقار يزيل الألم وهو ضعيف الانحلالية في الماء ولكن ملحه نترات المورفين يذوب كلياً ، سوف نمثل المورفين بالرمز Mor والحمض المرافق له (HMor⁺) . يساوي pK_b للمورفين 5.79 ، ما قيمة pK_a للحمض المرافق وكم ستكون درجة الحموضة المحسوبة من أجل محلول (HMor⁺) تركيزه (0.2 M) ؟

الحل :

$$pK_a + pK_b = 14 \Rightarrow pK_a = 14 - pK_b$$

$$pK_a = 14 - 5.79 = 8.21 = -\log K_a$$

$$\log K_a = -8.21 \Rightarrow K_a = 6.17 \times 10^{-9}$$

	$HMor^+$	=	H^+	+	Mor^-
1) t=0	0.20		0		0
2) Δ	- x		+ x		+ x
3) at eq.	(0.20 - x)		x		x

$$K_a = \frac{[H^+][Mor^-]}{[HMor^+]} = 6.17 \times 10^{-9} = \frac{x^2}{(0.20-x)}$$

$$x^2 = 1.23 \times 10^{-9} \Rightarrow x = [H^+] = 3.51 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$pH = -\log [H^+] = -\log (3.51 \times 10^{-5}) = 4.46$$

16- محلول مائي مشبع بمركب H_2S تركيزه حوالي (0.10 M) ، إذا علمت أن $K_{a1} = 1.1 \times 10^{-7}$ وأن $K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14}$ ، احسب تركيز كل الأيونات الموجودة في المحلول .

الحل :

	H_2S	\rightleftharpoons	H^+	+	HS^-	K_{a1}
1) t=0	0.10 M		0		0	
2) Δ	- x		+ x		+ x	
3) at eq.	(0.10 - x)		x		x	

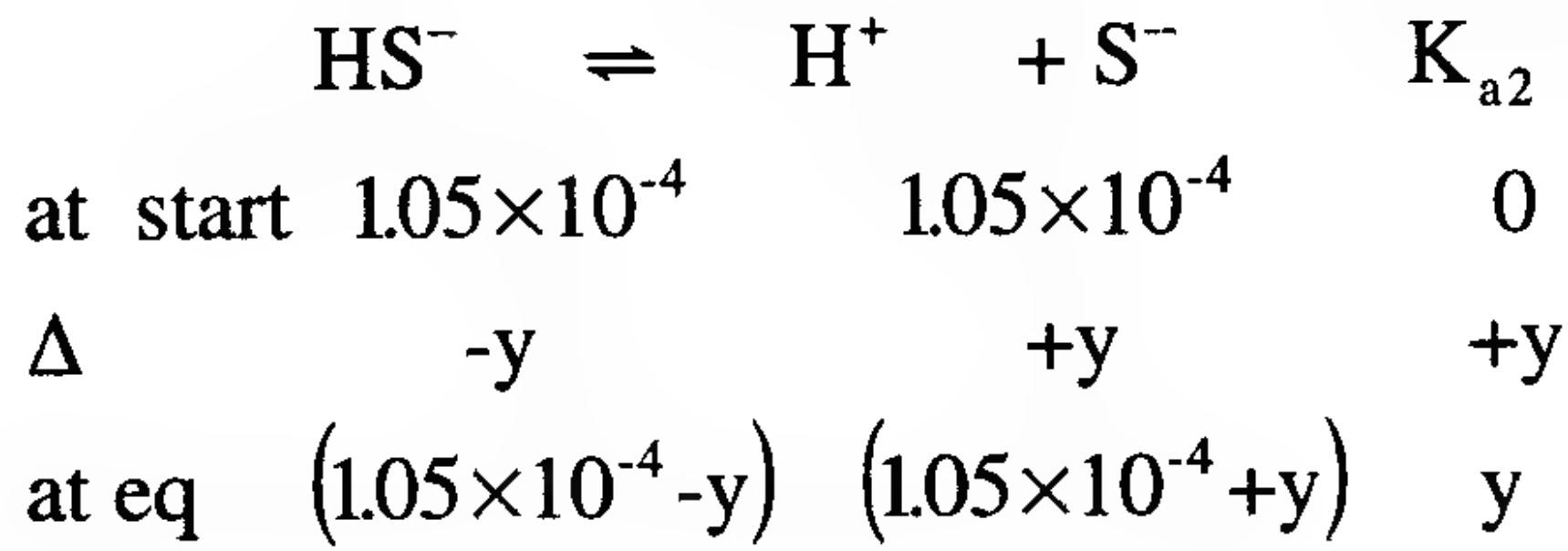
$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-7} = \frac{x^2}{(0.10-x)}$$

بما أن $\frac{K_{a1}}{[H_2S]} < 2.5 \times 10^{-3}$ فيمكن إهمال x في المقام مقابل 0.10 بسبب صغرها :

$$x^2 = 1.1 \times 10^{-7} \times 0.10 = 1.1 \times 10^{-8} \Rightarrow x = 1.05 \times 10^{-4}$$

$$[H^+] = [HS^-] = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

تعد هذه التراكيز كتركيز ابتدائية للمرحلة الثانية من الاتزان :



$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = 1.0 \times 10^{-14} = \frac{(1.05 \times 10^{-4} + y)(y)}{(1.05 \times 10^{-4} - y)}$$

نلاحظ هنا أنه يمكن إهمال y مقابل 1.05×10^{-4} ، نظراً لصغرها ولذلك فهي تهمل في البسط والمقام ، نجد بعد ذلك :

$$y = [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol/L}$$

وتكون تراكيز كل الأيونات في المحلول بعد استقرار الاتزانين الأول والثاني

$$[S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{كما يلي :}$$

$$[H^+] = (1.05 \times 10^{-4} + 1.0 \times 10^{-14}) \approx 1.05 \times 10^{-4}$$

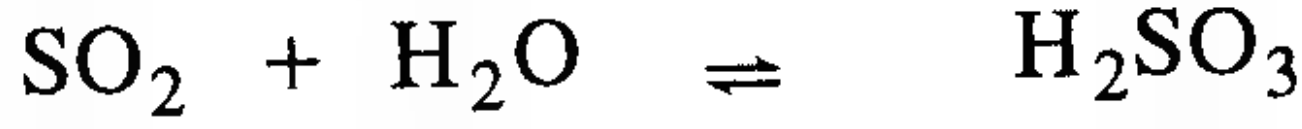
$$[HS^-] = (1.05 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-14}) \approx 1.05 \times 10^{-4}$$

$$[H_2S] = (0.1 - 1.05 \times 10^{-4}) \approx 0.10$$

لاحظ أن معظم التراكيز الأساسية للأيونات تأتي من التوازن الأول أما الثاني

فمساهمته ضعيفة في قيمة التراكيز وهذا واضح من كون $K_{a2} \ll K_{a1}$.

17- لدى احتراق الفحم أو النفط أو أحد مشتقاته الحاوية على الكبريت ، يتشكل ثاني أكسيد الكبريت SO_2 الذي ينحل في ماء المطر (أو الرطوبة) ويتفاعل مع قسم منه ليشكل حمض الكبريتوز (H_2SO_3) وفق التفاعل التالي : (يطلق على هذه الظاهر اسم الأمطار الحامضية) :



آ (هل يعد هذا الحمض ضعيف أو متوسطاً أو قوياً ؟ .

ب (اكتب تعبير K_{a1} و K_{a2} .

جـ (ثاني أكسيد الكربون ينتج كذلك من احتراق الفحم أو مشتقات النفط ،

ويتفاعل بشكل مشابه مع الماء معطياً حمض الكربونيك ، اكتب التفاعل

المتوازن وتعبير K_a لمرحلتى الاتزان .

د (أي الحمضين أقوى : حمض الكربونيك أم الكبريتوز ؟ .

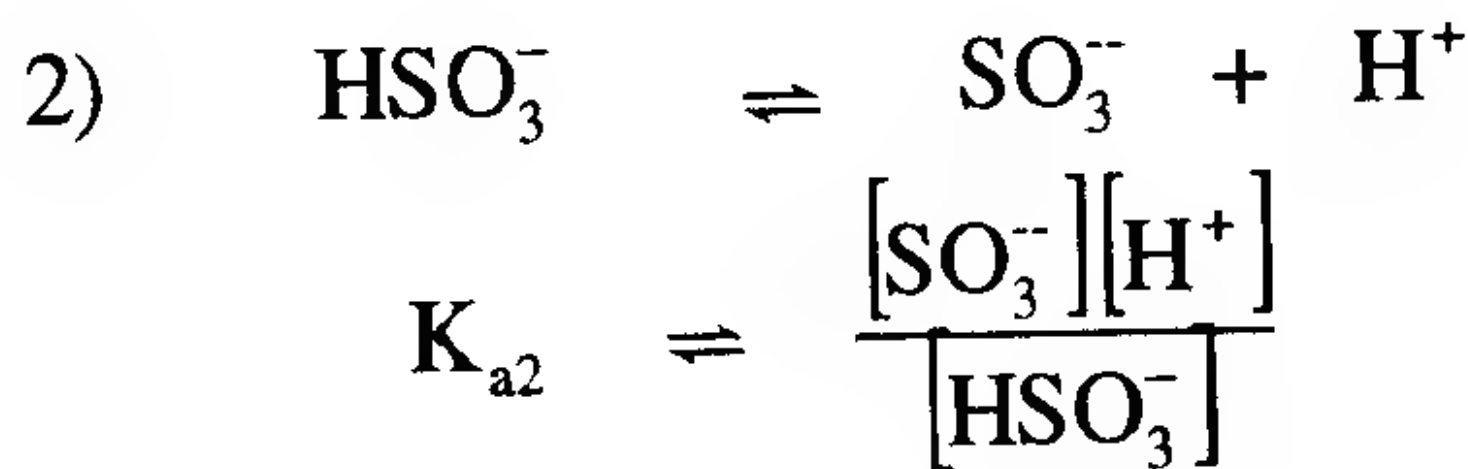
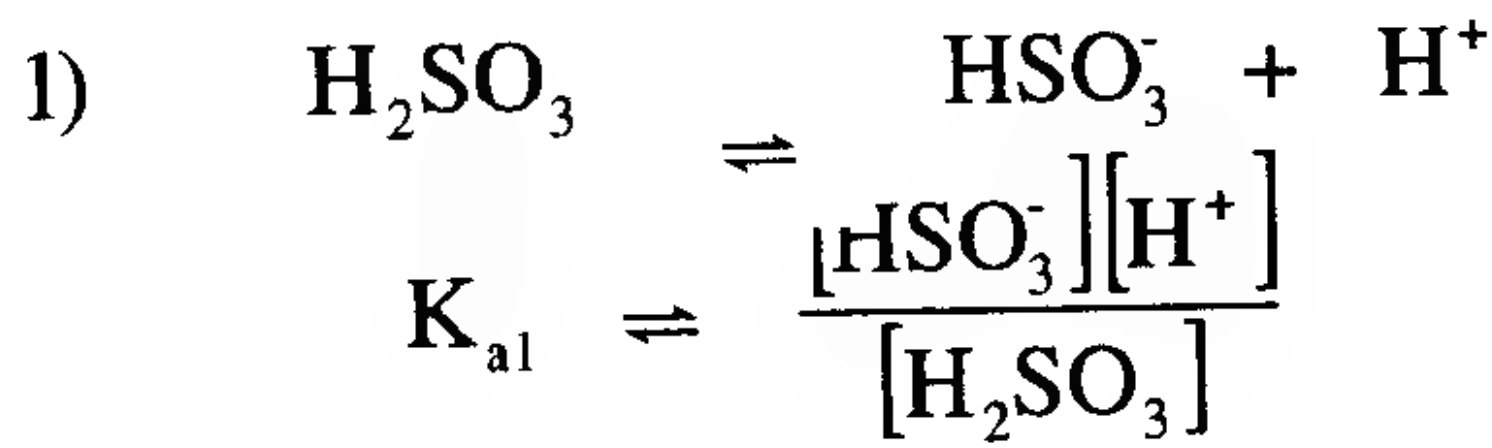
الحل :

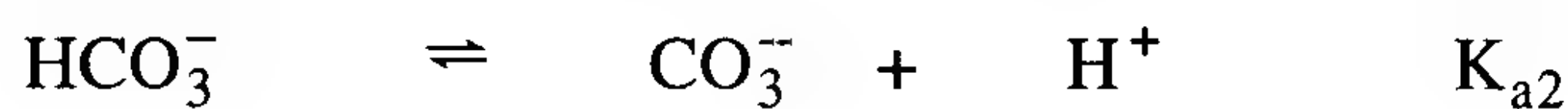
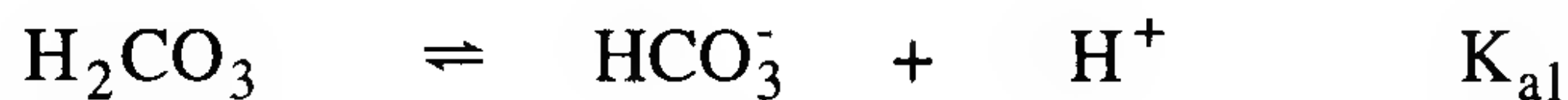
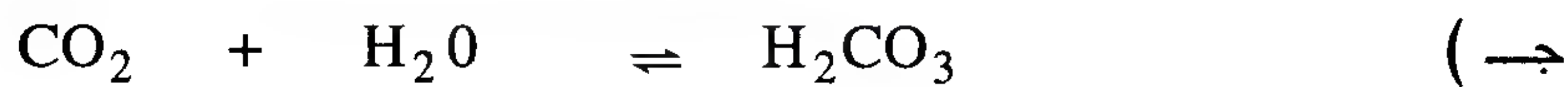
آ (بالتدقيق في قيم ثوابت التآين لحمض الكبريتوز نجد أن :

$$K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2} \quad K_{a2} = 6.6 \times 10^{-8}$$

وهذا يدل على أن الحمض متوسط .

(ب)





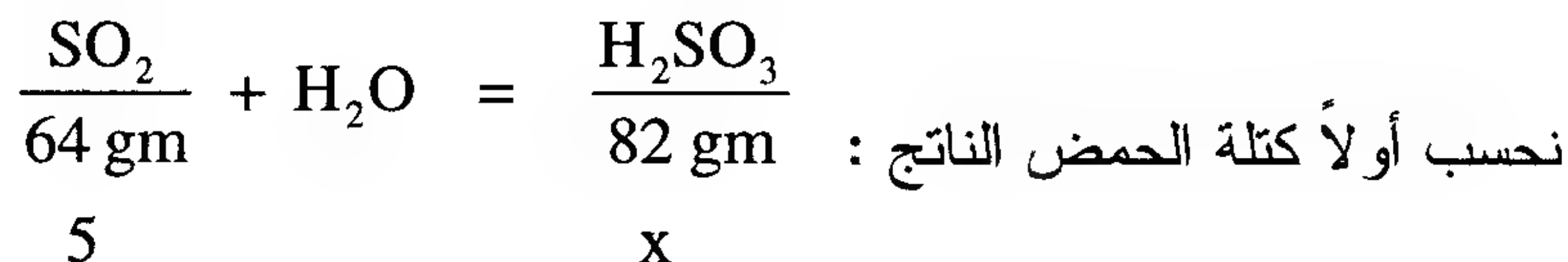
$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad ; \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

د) قوة الحمض تتناسب طردياً مع قيمة K_a ولدى مقارنة K_a للحمضين نجد :

$$K_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1.2 \times 10^{-2} \quad ; \quad K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \times 10^{-7}$$

إذن حمض الكبريتوز أقوى من حمض الكربونيك .

18- احسب تركيز H^+ و SO_3^{--} في محلول حمض الكبريتوز الذي حضر بإذابة (5.0 gm) من غاز SO_2 في كمية كافية من الماء ليصبح الحجم النهائي للمحلول (1 لتر) .



5

X

كتلة حمض الكبريتوز الناتج :

$$x = \frac{5 \times 82}{64} = 6.41 \text{ gm}$$

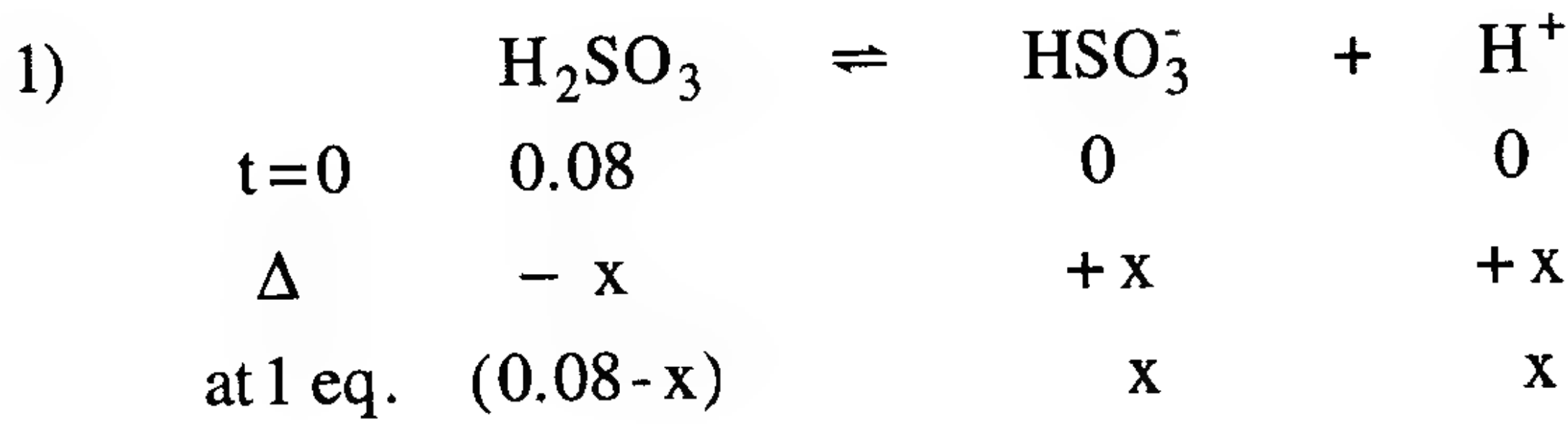
$$n = \frac{m}{M} = \frac{6.41}{82} = 0.08 \text{ mol} \quad \text{عدد مولات الحمض الناتج} :$$

$$C = \frac{n}{V} = \frac{0.08 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.08 \text{ mol / L}$$

تركيز حمض الكبريتوز الناتج: 0.08 mol / L

بما أن حمض الكبريتوز ضعيف فإنه يتأين على مرحلتين ، ومن الجدول (4-13) نجد أن :

$$K_{a_1} = 1.2 \times 10^{-2} ; K_{a_2} = 6.6 \times 10^{-8}$$



$$K_{a1} = \frac{[HSO_3^-][H^+]}{[H_2SO_3]} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{x^2}{0.08 - x}$$

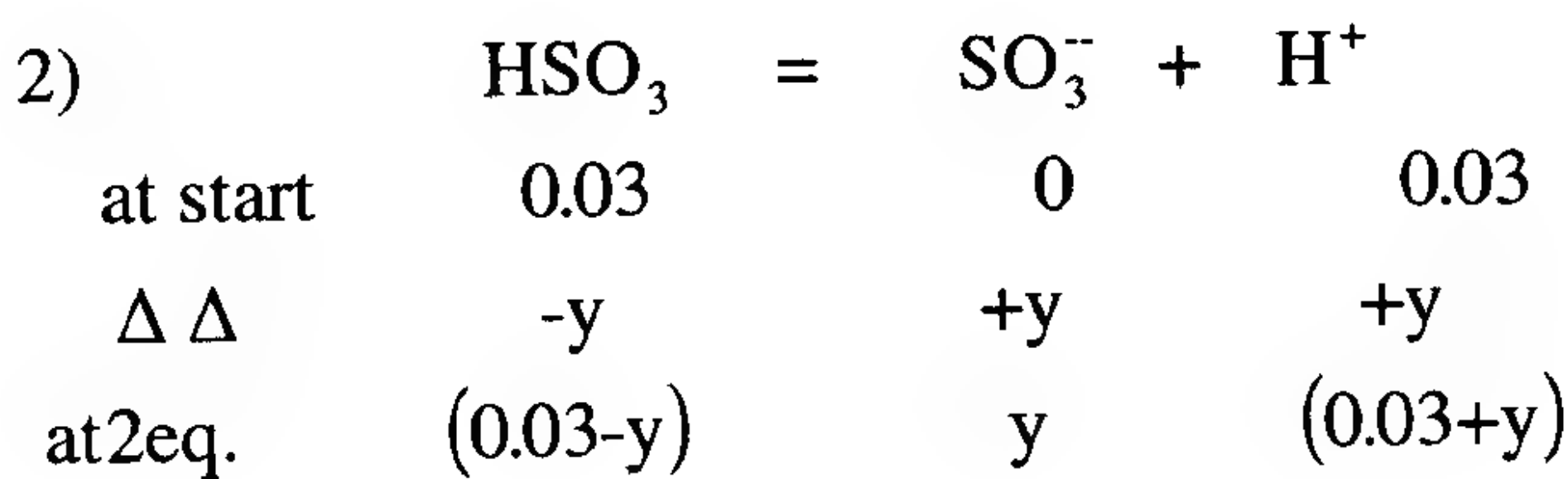
$$x^2 = 1.2 \times 10^{-2} (0.08 - x) = 9.6 \times 10^{-4} - 1.2 \times 10^{-2} x$$

$$x^2 + 1.2 \times 10^{-2} x - 9.6 \times 10^{-4} = 0$$

$$x = \frac{-b \mp \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{-1.2 \times 10^{-2} \mp \sqrt{1.44 \times 10^{-4} + 3.98 \times 10^{-3}}}{2}$$

$$= \frac{-1.2 \times 10^{-2} \mp 0.064}{2} \Rightarrow x_1 = -0.038 ; x_2 = 0.026 \approx 0.03$$

$$[H^+] = [HSO_3^-] = 0.03$$



$$K_{a2} = \frac{[SO_3^{2-}][H^+]}{[HSO_3^-]} = 6.8 \times 10^{-8} = \frac{(y)(0.03 + y)}{(0.03 - y)}$$

تُهمل y مقابل 0.03 في كل من البسط والمقام ، لذلك تبسط المعادلة إلى :

$$6.8 \times 10^{-8} = \frac{(y)(0.03)}{(0.03)} = y$$

$$[\text{SO}_3^-] = 0.03 \text{ mol/L}$$

$$[\text{H}^+] = 0.03 + 6.8 \times 10^{-8} \approx 0.03 \text{ mol/L}$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 0.03 \text{ mol/L}$$

19- يساوي K_{b1} لمركب ثنائي اثيل أمين $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 3.6×10^{-4} ويساوي $K_{b2} = 5.4 \times 10^{-7}$ ، ولأجل مركب الهيدرازين $(\text{H}_2\text{H} - \text{NH}_2)$ يساوي $K_{b1} = 9.8 \times 10^{-7}$ ويساوي $K_{b2} = 1.3 \times 10^{-15}$.

(آ) من مقارنة قيم K_{b1} لكل مركب ، بين أي المركبين قاعدة أقوى ، وبكم مرة ؟

(ب) اشرح سبب الفرق في القاعدية بين المركبين ؟

(ج) بين بكم مرة يكون K_{b1} أكبر بالمقارنة مع K_{b2} ولأجل كل

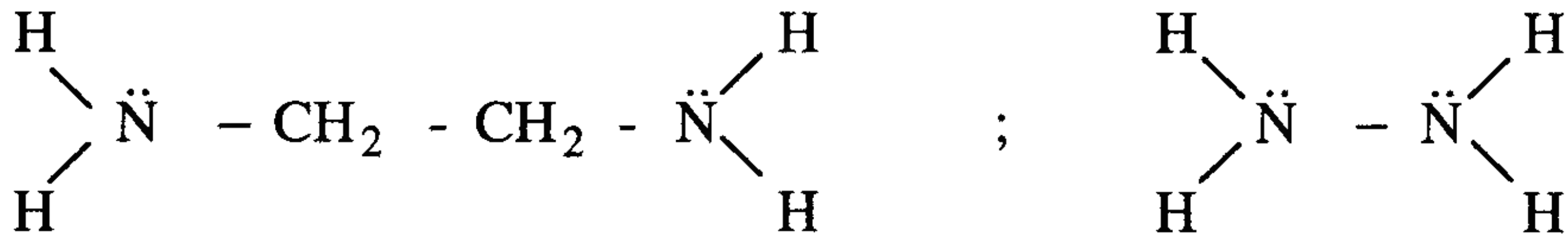
مركب فسر السبب في الفرق بقيم K_{b1} و K_{b2} .

الحل :

(آ) كلما زادت قيمة K_b دلّ ذلك على قوة أكبر للقاعدة ولذلك من مقارنة قيم K_{b1} لكل من ثنائي اثيل أمين والهيدرازين نجد أن ثنائي اثيل أمين هو القاعدة الأقوى ، ولكي نتبين بكم مرة ننسب قيم K_b إلى بعضها فنجد :

$$\frac{K_{b1}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)}{K_{b1}(\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2)} = \frac{3.6 \times 10^{-4}}{9.8 \times 10^{-7}} = 367.3 \text{ مره}$$

(ب) بالتدقيق في البنية الإلكترونية التالية لكلا المركبين نتبين المطلوب :



قاعدة لويس هي الذرة المانحة لزوج من الإلكترونات وإن مجموعة CH_2 تعد دافعة للإلكترونات مما يزيد الكثافة الإلكترونية فوق ذرتي N ، وعلى العكس

تكون الكثافة الإلكترونية أقل في ذرتي N في مركب الهيدرازين مما يجعله قاعدة أضعف .

$$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \quad \frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{3.6 \times 10^{-4}}{5.4 \times 10^{-7}} = 6.7 \times 10^2 \quad (\text{جـ})$$

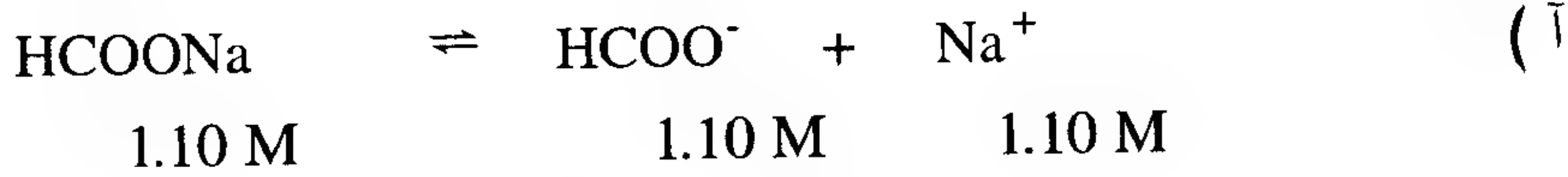
$$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2 \quad \frac{K_{b1}}{K_{b2}} = \frac{9.8 \times 10^{-7}}{1.3 \times 10^{-15}} = 7.5 \times 10^8$$

20- محلول يحوي حمض النمليك (HCOOH) تركيزه (0.90 M) كما يحوي نمالات الصوديوم (HCOONa) بتركيز (1.10 M) .

أ) احسب pH المحلول علماً أن $(K_a = 1.8 \times 10^{-4})$ لحمض النمليك .

ب) أضفنا (10 سم³) من محلول HCl ذو التركيز (1.0 M) إلى (100 سم³) من محلول (حمض النمل - نمالات الصوديوم)، ما قيمة pH بعد استتباب التوازن ؟

الحل :



$$\text{pK}_a = -\log K_a = 3.745$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{anion}]}{[\text{acid}]} = 3.745 + \log \frac{[1.10]}{[0.90]}$$

$$= 3.745 + 0.087 = 3.83$$

ب) نحسب عدد مولات كل من حمض النمليك والنمالات في (100 سم³) من المحلول قبل إضافة HCl ، كما نحسب عدد مولات HCl المضافة فنجد :

$$\text{HCOOH} : (100 \text{ ml}) \times \frac{0.90}{1000} = 0.090 \text{ mol}$$

$$\text{HCOONa} : (100 \text{ ml}) \times \frac{1.0}{1000} = 0.1 \text{ mol}$$

$$\text{HCl} : (10 \text{ ml}) \times \frac{1.0}{1000} = 0.01 \text{ mol}$$

إن إضافة 1.0 سم³ من HCl يكافئ إضافة (0.01 مول) من H⁺ وهذه الكمية سوف تتفاعل مع كمية مكافئة HCOO⁻ لتشكل (0.01 مول) من حمض النمليك وفق المناقشة التالية :

	H ⁺	+	HCOO ⁻	=	HCOOH
at start	0.01		0.10		0.09
Δ	-0.01		-0.01		+0.01
at eq.	0.0		0.09		0.10

إن إضافة 10 سم³ من HCl إلى 100 سم³ من المحلول يجعل حجم المحلول (110 سم³) لذلك تصبح التراكيز عند الاتزان :

$$[\text{HCOOH}] = \frac{0.10 \text{ mol}}{0.110 \text{ L}} = 0.909 \text{ M}$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{0.09 \text{ mol}}{0.110 \text{ L}} = 0.818 \text{ M}$$

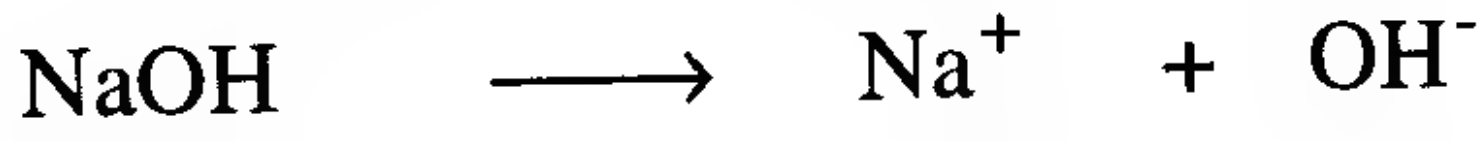
$$\text{pH} = 3.745 + \log \frac{0.818}{0.909} = 3.745 - 0.045 = 3.7$$

21- ما هو pH محلول حمض بمزج (100 سم³) من NaOH تركيزه (0.001 M) مع (900 سم³) من HCl تركيزه (0.20 M) ؟

الحل :

$$\frac{100}{1000} \times 0.001 = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \quad \text{عدد مولات NaOH المضافة}$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}}{1.0 \text{ L}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$



$$1.0 \times 10^{-4} \quad 1.0 \times 10^{-4} \quad 1.0 \times 10^{-4}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\log (\text{OH}^-) = -\log (1.0 \times 10^{-4}) = 4.0$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4.0 = 10.0$$

22- أراد طالب تحضير (250 سم³) من محلول منظم له (pH = 9.00) ، كم جراماً من كلوريد الامونيوم يتوجب إضافتها إلى (250 سم³) من NH₃ تركيزه (0.2 M) للحصول على مثل هذا المحلول المنظم ؟ .

الحل :

لكي يكون للمحلول المنظم pH = 9.00، فإن ذلك يعني أن (pOH = 5.00) وباستخدام هذه القيمة مع تركيز القاعدة المعطى (0.2 M) علماً أن pK_b نجدها من الجداول وهي تساوي (4.74) .

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{cation}]}{[\text{base}]}$$

$$5.00 = 4.74 + \log \frac{[\text{cation}]}{[0.20]}$$

$$\log \frac{[\text{cation}]}{[0.20]} = 0.26 \Rightarrow \frac{[\text{cation}]}{[0.20]} = 10^{0.26}$$

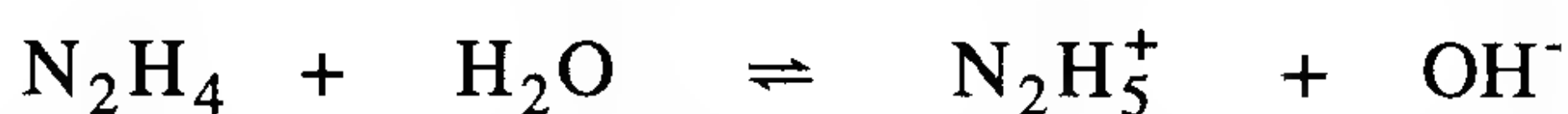
$$[\text{cation}] = 1.8 \times (0.20) = 0.36 \text{ mol NH}_4^+/\text{L}$$

وهكذا فإن تركيز NH_4^+ في المحلول المنظم يجب أن يكون 0.36 M لكي يثبت pH المحلول على القيمة 9.00 ، وبما أن المطلوب تحضير (250 ml) من المحلول ، ولأن NH_4^+ تنتج عن NH_4Cl ذو الوزن الجزيئي (53.5 gm) فإن وزن كلوريد الأمونيوم اللازم يحسب كما يلي :

$$\text{الوزن} = \text{الوزن الجزيئي} \times \text{التركيز} \times \text{الحجم}$$
$$250 \text{ ml} \times \frac{0.36 \text{ mol}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{53.5 \text{ gm}}{1 \text{ mol}} = 4.8 \text{ gm}$$

وهكذا بإذابة (4.8 gm) من كلوريد الأمونيوم في (250 سم^3) من محلول الأمونيا تركيزه (0.2 M) فإن المحلول الناتج يضمن تنظيم pH عند (9.00) .

23- يتأين الهيدرازين في الماء وفق التفاعل المتوازن التالي :



يساوي pH محلول من الهيدرازين (8.30) عندما يكون تركيز N_2H_4 (2.0 M) وتركيز N_2H_5^+ (1.0 M) . احسب K_b للهيدرازين N_2H_4 .

الحل :

$$\text{pOH} = 14 - \text{pH} = 14 - 8.30 = 5.70$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{cation}]}{[\text{base}]}$$

$$5.70 = \text{pK}_b + \log \frac{[1.0]}{[2.0]} = \text{pK}_b - 0.30$$

$$\text{pK}_b = 5.70 + 0.30 = 6.0$$

$$\text{pK}_b = -\log K_b \Rightarrow \log K_b = -\text{pK}_b = -6.0$$

$$K_b = 1.0 \times 10^{-6}$$

24- الأسبرين هو الملح الصوديومي لحمض الساليسيليك (حمض ضعيف أحادي البروتون له $K_b = 3.27 \times 10^{-4}$) ، هل سيكون محلول الأسبرين في الماء حامضياً أو قاعدياً أو معتدلاً ؟ وما هي قيمة pH محلول منه يحوي (0.10 M) من هذا الملح ؟

الحل :

لنرمز لحمض الساليسيليك SAH فيكون الملح الصوديومي هو SA-Na ومن الواضح أن هذا الملح هو ناتج تفاعل هيدروكسيد الصوديوم (قاعدة قوية) مع حمض الساليسيليك (ضعيف) وبما أن Na^+ لا تتفاعل مع الماء فإن القاعدة المرافقة تفعل ذلك .



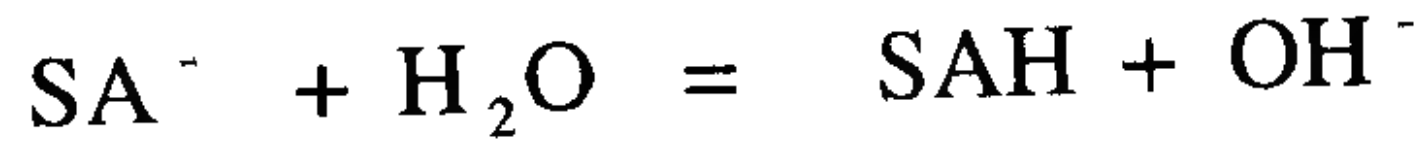
ولذلك سيكون محلول الأسبرين في الماء قاعدياً :

لحساب pH المحلول نحتاج إلى K_b للقاعدة المرافقة للحمض ونحسبه من :

$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{10^{-14}}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.27 \times 10^{-4}} = 3.06 \times 10^{-11}$$

نعيد كتابة معادلة الاتزان لعملية تميؤ SA^- وفق الآتي :



1) t=0	0.10	0	0
2) Δ	- x	+ x	+ x
3) ateq.	(0.10 - x)	x	x

$$K_b = \frac{[SAH][OH^-]}{[SA^-]} = 3.06 \times 10^{-11} = \frac{x^2}{(0.10-x)}$$

بما أن ($x \ll 0.10$) تهمل x في المقام ونجد :

$$x^2 = 3.06 \times 10^{-12} \Rightarrow x = [OH^-] = 1.75 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pOH = - \log [OH^-] = - \log (1.75 \times 10^{-6}) = 5.76$$

$$pH = 14 - POH = 14 - 5.76 = 8.24$$

إذن المحلول قاعدي ضعيف .

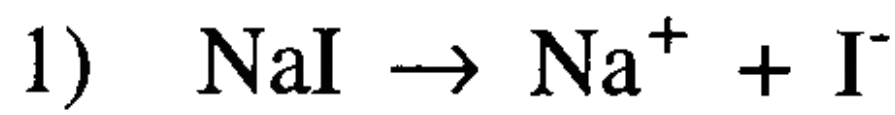
25- لديك المركبات التالية :



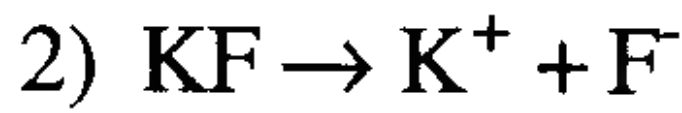
افترض أن لديك محاليل منها ويساوي تركيز كل منها (0.5 M) ، اكتب الصيغ التي ستكون محاليلها : (أ) حامضية ، (ب) قاعدية ، (ج) متعادلة .

الحل :

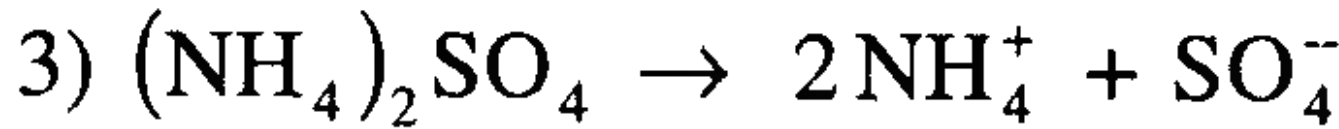
يتوجب النظر إلى كل ملح بشكله المتأين في المحلول ثم معرفة مدى قوة كل أيون وهل سيكون قابلاً للتميؤ أم لا ومن ثم الحكم على طبيعة المحلول الناتج :



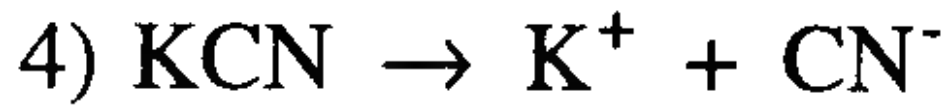
Na^+ ناتجة عن قاعدة قوية و I^- عن حمض قوي (وسط متعادل)



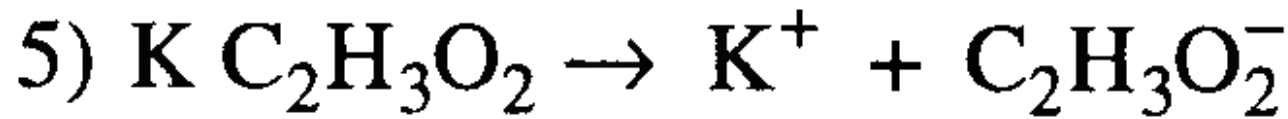
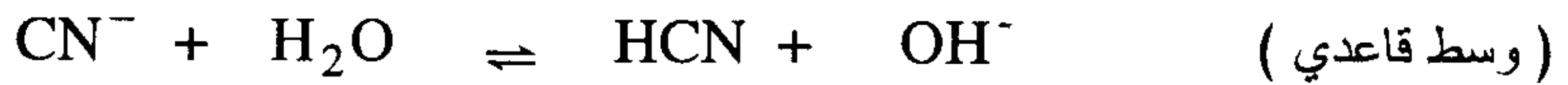
K^+ ناتجة عن قاعدة قوية F^- ناتجة عن حمض ضعيف (وسط قاعدي)



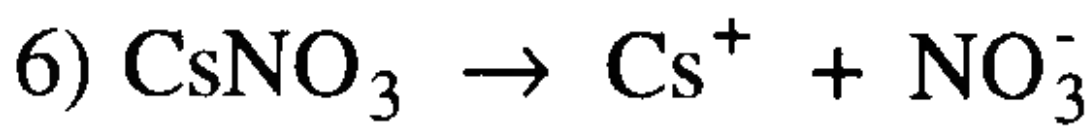
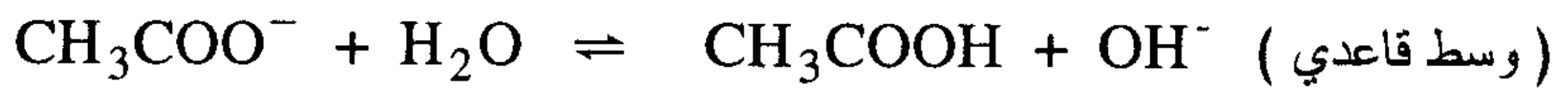
SO_4^{2-} ناتجة عن حمض قوي أما NH_4^+ فناتجة عن قاعدة ضعيفة



CN^- ناتجة عن حمض ضعيف و K^+ ناتجة عن قاعدة قوية



$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ ناتجة عن حمض الخليك الضعيف و K^+ ناتجة عن قاعدة قوية



NO_3^- ناتجة عن حمض قوي و Cs^+ ناتجة قاعدة قوية

وهما غير قابلين للتميؤ لذلك فالوسط متعادل .



K^+ ناتجة عن قاعدة قوية و Br^- ناتجة عن حمض قوي غير قابلة للتميؤ ولذلك فالوسط متعادل .

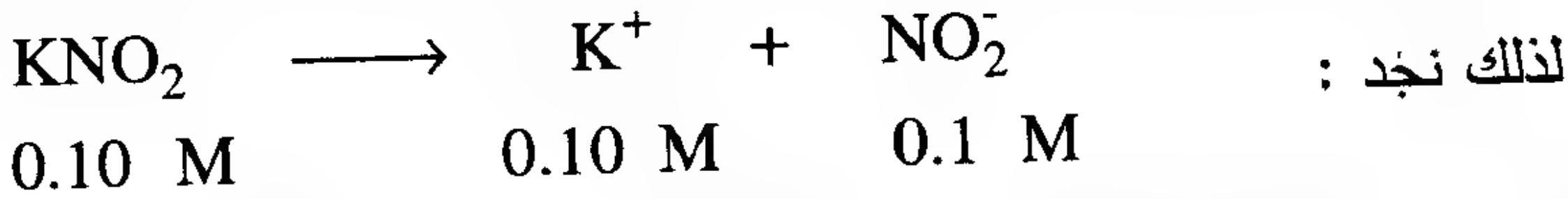
إذن نصنف المواد السابقة كما يلي :

حامضي	(NH_4) $_2$ SO $_4$ (أ)
قاعدي	KF , KCN , KC $_2$ H $_3$ O $_2$ (ب)
متعادل	NaI , CsNO $_3$, KBr (جـ)

26 - احسب pH محلول (0.10 M) من KNO_2 مع العلم أن $K_b = 1.4 \times 10^{-11}$ لإيون NO_2^- .

الحل :

KNO_2 ملح ناتج عن قاعدة قوية (KOH) وحمض ضعيف HNO_2



	$NO_2^-(aq)$	+	$H_2O_{(aq)}$	\rightleftharpoons	$HNO_{2(aq)}$	+	OH^-
1) t=0	0.10				0		0
2) Δ	-x				+x		+x
3) at eq.	(0.10-x)				x		x

$$K_b = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]} = \frac{x^2}{(0.10-x)} = 1.4 \times 10^{-11}$$

بما أن ($x \ll 0.10$) لذلك نهمل x في المقام ونجد :

$$x^2 = 1.4 \times 10^{-11} \times 0.10 = 1.4 \times 10^{-12}$$

$$x = [OH^-] = 1.18 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (1.18 \times 10^{-6}) = 5.93$$

$$pH = 14 - 5.93 = 8.07$$

27- كم جراماً من NH_4Br يتوجب إذابتها في لتر من الماء عند 25°C لنحصل على محلول له $\text{pH} = 5.15$ ، علماً أن $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ للأمونيا (NH_3) .

الحل :

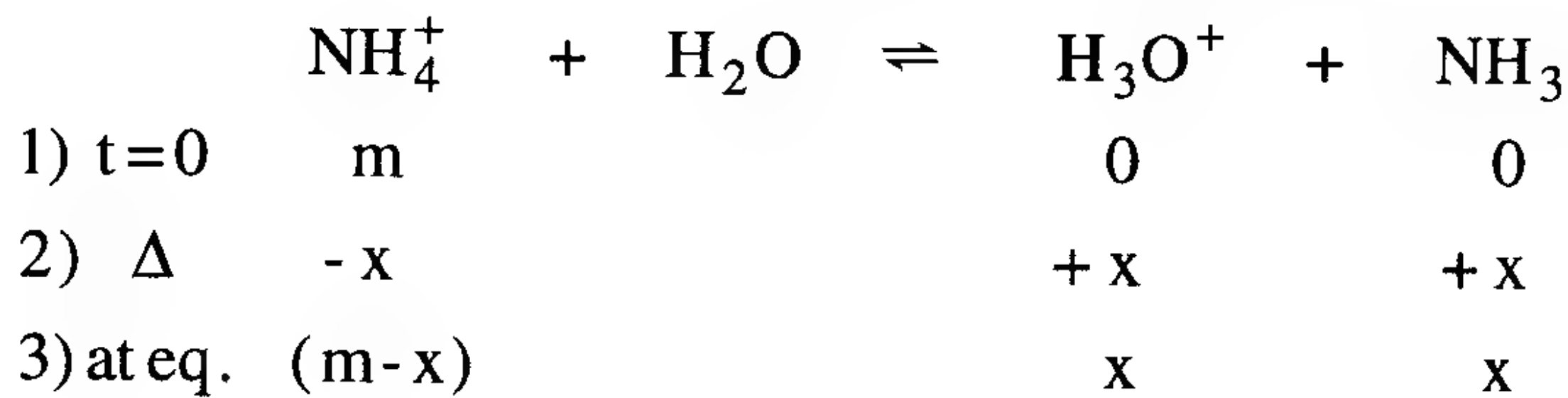
لاحظ أن NH_4Br هو بروميد الأمونيوم وينتج عن حمض قوي هو (HBr) وعن قاعدة ضعيفة (NH_3) يحدث لها تميؤ في الماء ونحصل على وسط حامضي ، ولذلك فالحساب يبدأ من حساب تركيز $[\text{H}^+]$ أو $[\text{H}_3\text{O}^+]$:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \Rightarrow \log[\text{H}^+] = -\text{pH} = -5.15$$

$$[\text{H}^+] = 7.08 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

ثم نحسب K_a بمعلومية K_b و K_w :

$$K_a \cdot K_b = K_w \Rightarrow K_a = \frac{K_w}{K_b} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$



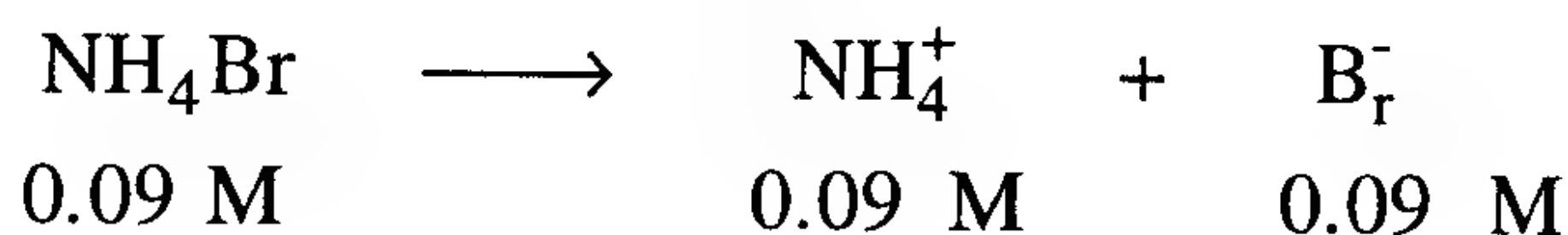
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{(x)(x)}{(m-x)} = \frac{x^2}{(m-x)} = 5.56 \times 10^{-10}$$

بما أن $(m \gg x)$ لذلك نهمل x مقابل m في المقام علماً أنه عند الاتزان يكون :

$$x = [\text{H}^+] = 7.08 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$$

$$5.56 \times 10^{-10} \times m = (7.08 \times 10^{-6})^2 = 5.01 \times 10^{-11}$$

$$m = 0.09 \text{ mol/L}$$



إذن يتوجب إضافة (0.09 M) من NH_4Br إلى لتر من الماء لنحصل على المحلول المطلوب وبالجرامات يكون :

$$\frac{0.09 \text{ mol}}{1 \text{ L}} \times \frac{97.9 \text{ gm}}{\text{mol}} = 8.81 \text{ gm/L}$$

28- عند معايرة 50 سم³ من محلول HF تركيزه (0.20 M) بمحلول NaOH

تركيزه (0.10 M) ، ماقيمة pH في كل من الحالات التالية :

(أ) بعد إضافة 5.0 سم³ من القاعدة .

(ب) عند تعادل نصف كمية HF .

(ج) عند نقطة التكافؤ .

الحل :

بعد HF حمض ضعيف و NaOH قاعدة قوية ، لذلك نحسب pH

المحلول وتركيز حمض HF قبل إضافة القاعدة .

	HF	\rightleftharpoons	H ⁺	+	F ⁻
1) عند البدء	0.2M		0		0
2) Δ	-x		+x		+x
3) at eq.	(0.20-x)		x		x

$$K_a = 6.5 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{(0.20-x)} \Rightarrow (x \ll 0.20)$$

$$x^2 = 1.3 \times 10^{-4} \Rightarrow x = [\text{H}^+] = [\text{F}^-] = 0.011 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 1.94$$

(أ) بعد إضافة 5.0 سم³ من القاعدة NaOH (0.1 M) يتحول المزيد من حمض HF إلى أيونات F⁻ وفق التفاعل .



والمحلول يحتوي الآن على حمض HF المتبقي وأيون F⁻ ، فهو محلول منظم

لذلك نحسب كم سيتبقى من HF بعد إضافة القاعدة ؟

$$n_{\text{NaOH}} = 5 \times \frac{0.10}{1000} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol} = [\text{OH}^-]$$

وهذا المقدار من أيونات OH^- سوف يتفاعل مع كمية مماثلة من HF وينتج المزيد من F^- لذلك نجد :

$$n_{\text{HF}} \text{ (الابتدائية الأصلية)} = 50 \times \frac{0.20}{1000} = 0.01 \text{ mol}$$

وما يتبقى من HF هو :

$$(0.01 - 5 \times 10^{-4}) = 9.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{HF}]_{\text{المتبقي}} = \frac{9.5 \times 10^{-3}}{0.055} = 0.173 \text{ mol/L}$$

$$[\text{F}^-] = 0.011 + 9.5 \times 10^{-3} = 0.0205 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

$$= -\log(6.5 \times 10^{-4}) + \log\left(\frac{0.0205}{0.173}\right) \\ = 3.187 - 0.926 = 2.26$$

ب) عندما تتفاعل نصف كمية HF يلزم ضعف الحجم من القاعدة أي أن 25 سم³ من HF يلزمها 50 سم³ من NaOH ولذلك يصبح الحجم الكلي 100 سم³ .

$$n_{\text{HF}} = 25 \times \frac{0.20}{1000} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{HF}] = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.100} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 50 \times \frac{0.1}{1000} = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$[\text{NaOH}] = [\text{OH}^-] = [\text{F}^-] = \frac{5 \times 10^{-3}}{0.1000} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = 3.187 + \log \frac{(5 \times 10^{-4})}{(5 \times 10^{-4})} = 3.187$$

جـ) عند نقطة التكافؤ يجب أن يتفاعل كل HF مع NaOH ولذلك فإن 50 سم³ من HF (0.2 M) يلزمها 100 سم³ من NaOH (0.1 M) ويكون الحجم الكلي 150 سم³ ولأن HF حمض ضعيف فسوف يتمياً ونجد :

$$n_{\text{HF}} = 50 \times \frac{0.2}{1000} = 0.01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{NaOH}} = 100 \times \frac{0.1}{1000} = 0.01 \text{ mol}$$

$$[\text{HF}] = \frac{0.01}{0.150} = 6.67 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$



$$1) t=0 \quad 6.67 \times 10^{-2} \quad 0 \quad 10^{-7}$$

$$2) \Delta \quad -x \quad +x \quad +x$$

$$3) \text{ateq.} \quad (6.67 \times 10^{-2} - x) \quad x \quad (x + 10^{-7})$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{6.5 \times 10^{-4}} = 1.54 \times 10^{-11}$$

$$K_b = \frac{[\text{HF}][\text{OH}^-]}{[\text{F}^-]}$$

$$1.54 \times 10^{-11} = \frac{(x)(x + 10^{-7})}{(6.67 \times 10^{-2} - x)}$$

ولأن $10^{-7} \gg x \gg 6.67 \times 10^{-2}$ نجد :

$$x^2 = 1.54 \times 10^{-11} \times 6.67 \times 10^{-2} = 1.03 \times 10^{-12}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 1.01 \times 10^{-6}$$

$$\text{pOH} = 5.99 \Rightarrow \text{pH} = 8.01$$

29- احسب التغير في pH الناتج عن إضافة (0.1 mol) من هيدروكسيد

الصوديوم الصلب إلى كل من المحاليل المنظمة التالية :

- أ (500 سم³ من حمض الخل (1.0 M) وخلات الصوديوم (1.0 M) .
- ب (500 سم³ من حمض الخل (0.5 M) وخلات الصوديوم (0.5 M) .
- ج (500 سم³ من حمض الخل (0.30 M) وخلات الصوديوم (0.70 M) .
- د (500 سم³ من حمض الخل (0.20 M) وخلات الصوديوم (0.80 M) .
- هـ (500 سم³ من حمض الخل (0.10 M) وخلات الصوديوم (0.90 M) .

الحل :

آ (نحسب أولاً pH المحلول المنظم قبل إضافة القاعدة .

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{500 \times 1.0}{1000} = 0.5 \text{ mol}$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{500 \times 1.0}{1000} = 0.5 \text{ mol}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{0.50}{0.500} = 1.0 \text{ mol / L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{0.50}{0.500} = 1.0 \text{ mol / L}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{anion}]}{[\text{cation}]} = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log\left(\frac{1.0}{1.0}\right)$$

$$\therefore \text{pH}_i = 4.745$$

بعد إضافة (0.10 مول) من القاعدة NaOH الصلبة (يفترض عدم تغير

الحجم الكلي) تتفاعل القاعدة مع كمية مكافئة من حمض الخل لذلك يكون :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0.50-0.10)}{0.500} = \frac{0.40}{0.500} = 0.80 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{(0.50+0.10)}{0.500} = \frac{0.60}{0.500} = 1.20 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH}_f = \text{PK}_a + \log \frac{[\text{anion}]}{[\text{cation}]} = 4.745 + \log\left(\frac{1.20}{0.80}\right)$$

$$\text{pH}_f = 4.745 + 0.176 = 4.92$$

$$\therefore \Delta \text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i = 4.92 - 4.74 = 0.18$$

ب (لاحظ أن التغير في درجة الحموضة سيكون معادلاً لقيمة المقدار

$\log \frac{[\text{anion}]}{[\text{cation}]}$ مادام عدد مولات القاعدة المضافة أقل من عدد مولات

حمض الخل الموجود ، وأن pH_f في كل فقرة سيكون pH_i للتي تليها .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0.25-0.10)}{0.500} = 0.30 \text{ mol/L}$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{(0.25+0.10)}{0.500} = 0.70 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH}_f = 4.745 + \log \left(\frac{0.70}{0.30} \right) = 4.745 + 0.37 = 5.11$$

$$\therefore \Delta \text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i = 0.37$$

ج (بنفس الطريقة الموضحة في (ب) نحصل على :

$$\text{pH}_f = 5.70 \therefore \Delta \text{pH} = 5.70 - 5.11 = 0.59$$

د (في هذه الحالة (وخلافاً للحالات السابقة) القاعدة المضافة تتعادل بالكامل مع كل كمية الحمض الموجودة في المحلول ولذلك نجد :

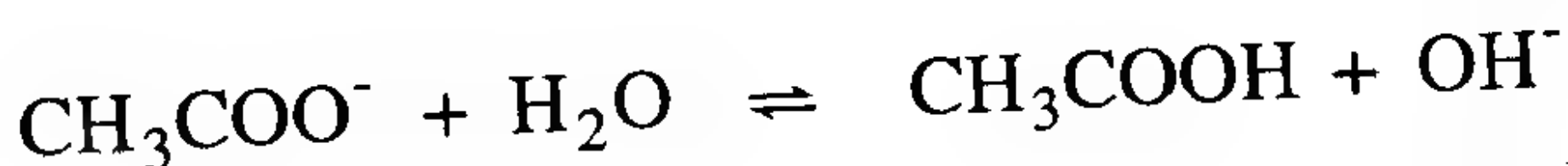
$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{500 \times 0.20}{(1000)} = 0.10 \text{ mol/L} \left. \vphantom{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \right\} \text{pH}_i = 5.35$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{500 \times 0.80}{1000} = 0.40 \text{ mol/L} \left. \vphantom{[\text{CH}_3\text{COONa}]} \right\}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0.10 - 0.10)}{0.500} = 0$$

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{(0.40 + 0.1)}{0.50} = 1.0 \text{ mol/L}$$

بما أن خلاات الصوديوم موجودة لوحدها في المحلول ، فإن أيون الخلات يتمياً (أما أيون الصوديوم فلا) ولذلك فإن pH المحلول يتحدد بتركيز OH^- الناتج :



t=0	1.0	0	10^{-7}
Δ	- x	+ x	+ x
at eq.	(1.0 - x)	x	(x + 10^{-7})

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

$$5.56 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x + 10^{-7})}{(1-x)}$$

بإهمال x لصغرها نجد :

$$x^2 = 5.56 \times 10^{-10}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 2.36 \times 10^{-5} \quad ; \quad \text{POH} = 4.63$$

$$\text{pH}_f = 9.38 \quad \therefore \quad \Delta\text{pH} = 9.37 - 5.35 = 4.03$$

هـ (لاحظ أن pH_i لهذا المحلول قبل إضافة القاعدة سيكون معادلاً بالضبط إلى pH المحلول في الفقرة (جـ) بعد أن أضيفت إليه القاعدة ، ونحسب pH_i لهذه الحالة كما يلي :

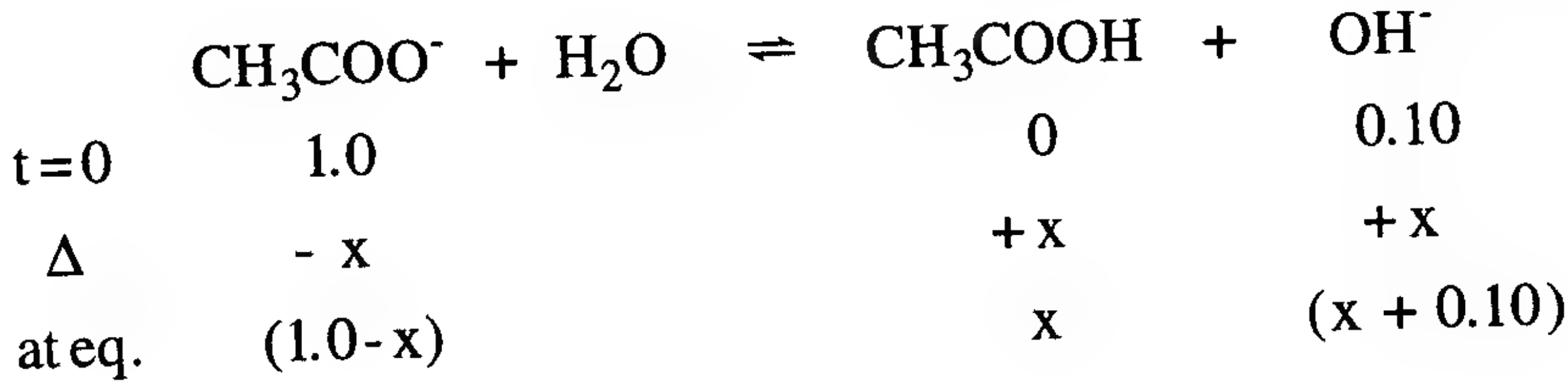
$$\text{pH}_i = 4.745 + \log\left(\frac{0.90}{0.10}\right) = 5.70$$

إن إضافة 0.1 مول من NaOH تعدل كل الحمض ويزيد من القاعدة نصفها (0.05 مول) وتكون التراكيز بعد الإضافة كما يلي (حمض الخل يتحول بالكامل إلى خلات) :

$$[\text{CH}_3\text{COONa}] = \frac{(0.45 + 0.05)}{0.500} = 1.0 \text{ mol/L}$$

$$[\text{NaOH}] = \frac{(0.10 + 0.05)}{0.500} = 0.10 \text{ mol/L}$$

(NaOH) قاعدة قوية وتامة التآين :



$$K_b = 5.56 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x+0.10)}{(1.0-x)}$$

بفرض أن ($x \gg 0.1$) تبسط العلاقة إلى :

$$5.56 \times 10^{-10} = 0.10 x$$

$$x = 5.56 \times 10^{-9}$$

$$[\text{OH}^-] = 0.10 + 5.56 \times 10^{-9} \approx 0.10 \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = 1.00 ; \text{pH} = 13.00$$

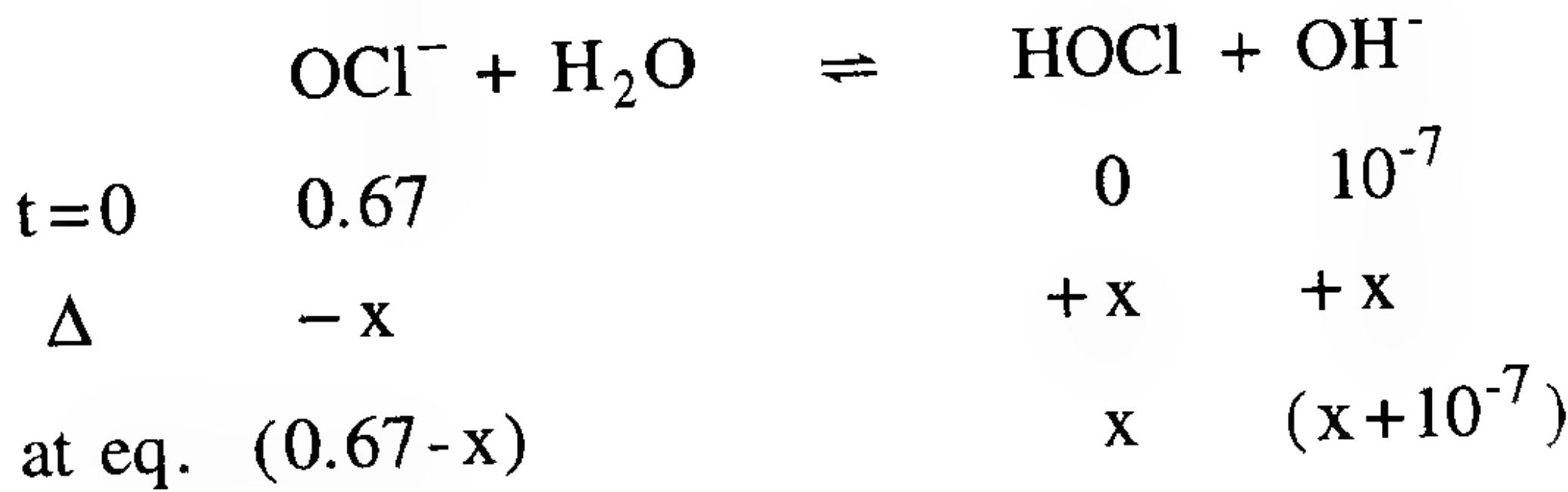
$$\Delta \text{pH} = 13.00 - 5.70 = 7.30$$

30- مبيض الكلور السائل (الوركينا) هو محلول هيبوكلوريت الصوديوم (NaOCl) ويحتوي عادة على (NaOCl 5 %) بالكتلة . وجد أن عينة معينة من المبيض تحتوي على (0.67 mol/L) من NaOCl . احسب pH المحلول ، علماً أن $K_a = 3.10 \times 10^{-8}$.

الحل :

يتآين هذا الملح وفق المعادلة : $\text{NaOCl} \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{OCl}^-$ والأيون OCl^- ضعيف لذلك يتمياً بالماء .

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{10^{-14}}{3.1 \times 10^{-8}} = 3.23 \times 10^{-7}$$



$$K_b = \frac{[\text{HOCl}][\text{OH}^-]}{[\text{OCl}^-]} = \frac{(x)(x + 10^{-7})}{(0.67 - x)} = 3.23 \times 10^{-7}$$

بفرض أن $(10^{-7} \gg x \gg 0.67)$ نجد :

$$x^2 = 0.67 \times 3.23 \times 10^{-7} = 2.16 \times 10^{-7}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 4.65 \times 10^{-4} \Rightarrow \text{pOH} = 3.33$$

$$\text{pH} = 10.68$$

31- اكتب تعبير K_{sp} للمركبات التالية :

أ (AgI) ب (CoS) ج (PbCrO_4)
د (Al(OH)_3) هـ (ZnCO_3) و (Sb_2S_3) .

الحل :

أ (يوديد الفضة :



$$K_{sp} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$$

ب (كبريت الكوبالت :



$$K_{sp} = [\text{Co}^{++}][\text{S}^{--}]$$

ج (كرومات الرصاص :



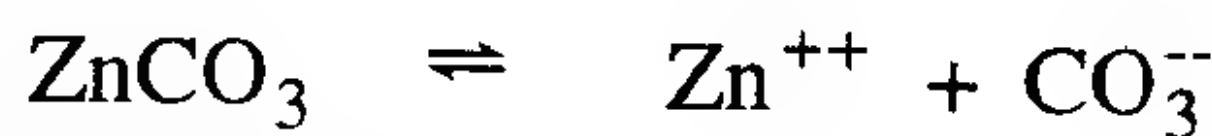
$$K_{sp} = [\text{Pb}^{++}][\text{CrO}_4^{--}]$$

د (هيدروكسيد الألومنيوم :



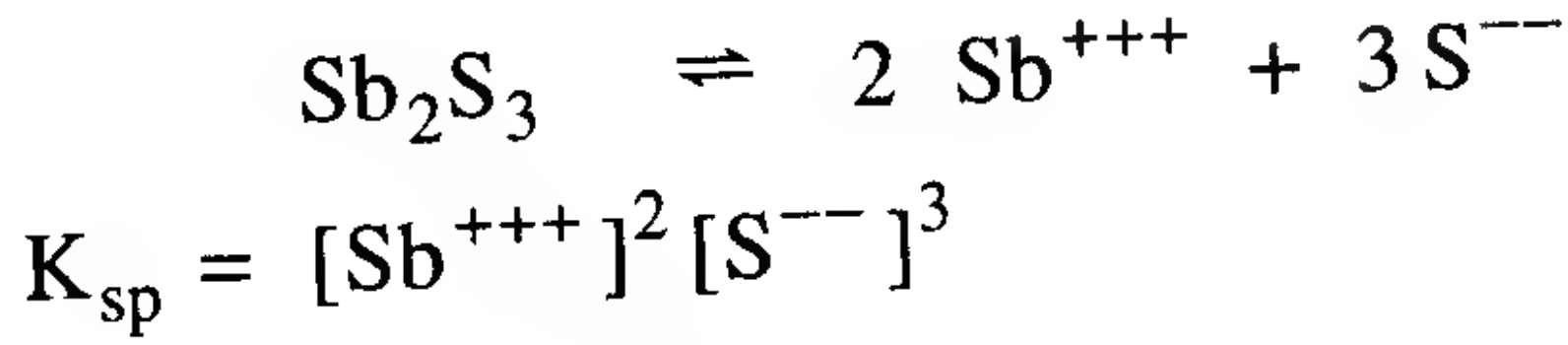
$$K_{sp} = [\text{Al}^{+++}][\text{OH}^-]^3$$

هـ (كربونات الزنك :



$$K_{sp} = [\text{Zn}^{++}][\text{CO}_3^{--}]$$

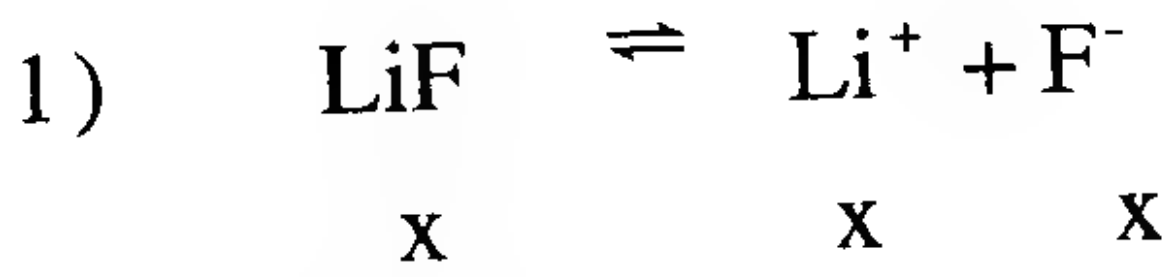
و (كبريتيد الانتمون :



32- يساوي K_{sp} لمركب LiF (1.7×10^{-3}) عند الدرجة 25°C ، ويساوي لمركب BaF_2 (1.7×10^{-6}) عند ذات الدرجة من الحرارة . أي الملح ين أكثر ذوبانية في الماء بوحدة (مول/لتر) ؟ ، ثم احسب ذوبانية كل ملح بنفس الوحدة .

الحل :

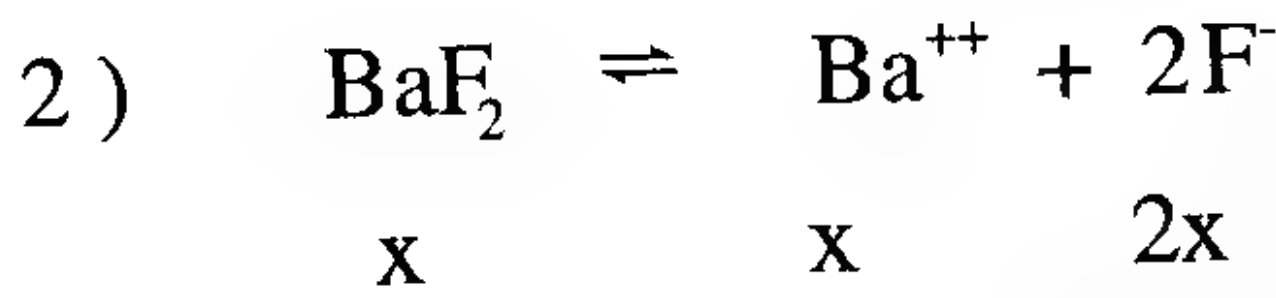
نفرض أن الذوبانية x فيكون :



$$K_{sp} = [\text{Li}^+][\text{F}^-] = (x)(x)$$

$$= x^2 = 1.7 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.041 \quad \text{mol/L}$$



$$K_{sp} = [\text{Ba}^{++}][\text{F}^-]^2 = (x)(2x)^2$$

$$= 4x^3 = 1.7 \times 10^{-6}$$

$$x^3 = 4.25 \times 10^{-7} \quad x = 0.034 \quad \text{mol/L}$$

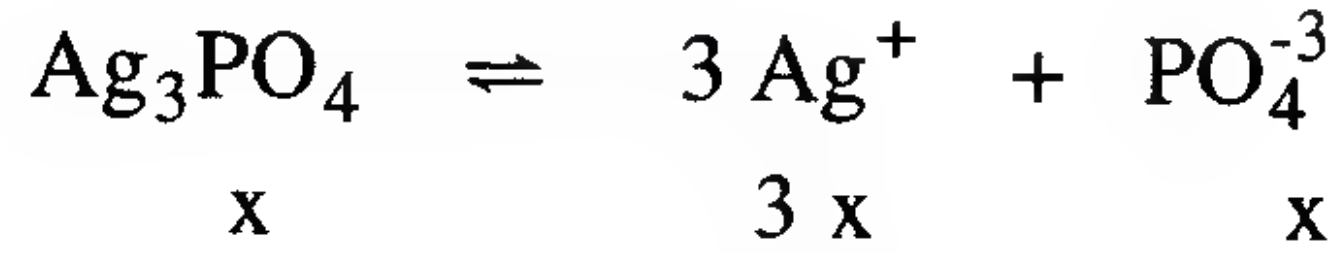
نلاحظ أن : $x_{\text{LiF}} > x_{\text{BaF}_2}$

وهكذا فإن فلوريد الليثيوم يذوب أكثر من فلوريد الباريوم بحوالي :

$$\left(\frac{0.041}{0.034} = 1.21 \text{ مرة} \right)$$

33- تبلغ ذوبانية ملح فوسفات الفضة Ag_3PO_4 (1.8×10^{-5} مول/لتر) ، احسب K_{sp} لهذا الملح .

الحل :



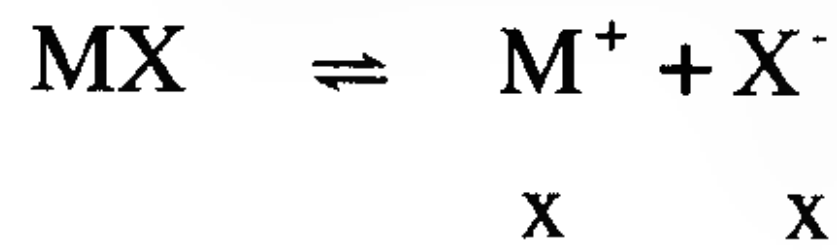
$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ag}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}] \\ &= (3x)^3 (x) \\ &= 27x^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{sp} &= 27 (1.8 \times 10^{-5})^4 \\ &= 2.83 \times 10^{-18} \end{aligned}$$

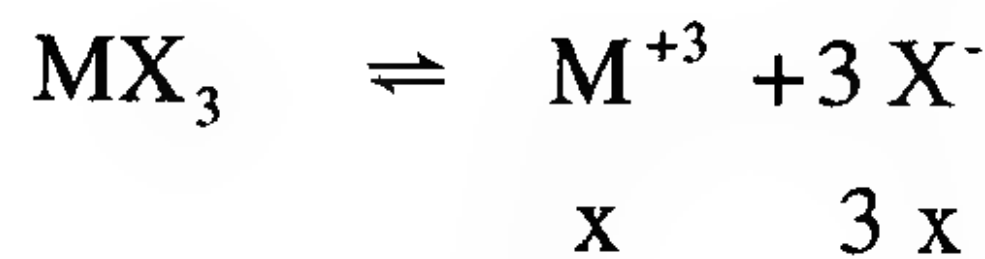
34- يساوي $K_{sp} = 2.0 \times 10^{-10}$ لمخ له الصيغة MX ، ما قيمة K_{sp} لمخ
آخر قليل الذوبان صيغته MX_3 إذا كان للملحين نفس الذوبانية ؟

الحل :

نفرض أن الذوبانية لكل ملح هي x (مول/لتر) فنجد :



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{M}^+] [\text{X}^-] = (x)(x) = x^2 = 2.0 \times 10^{-10} \\ x &= 1.41 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \end{aligned}$$



$$K_{sp} = [\text{M}^{+3}] [\text{X}^-]^3 = (x)(3x)^3 = 27x^4$$

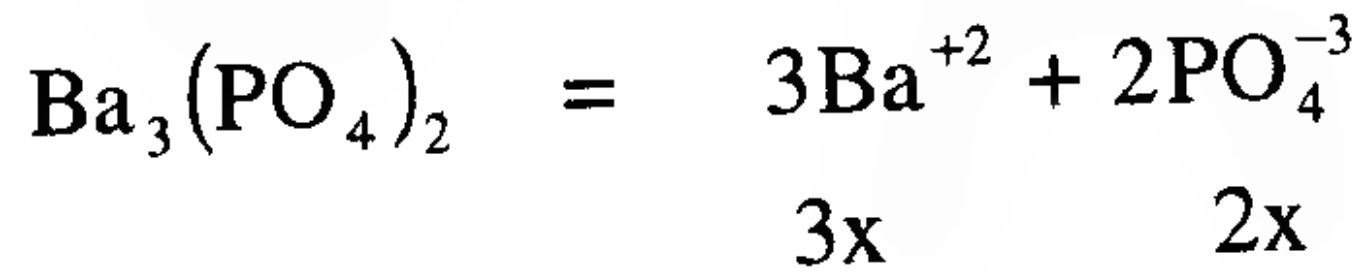
$$\begin{aligned} K_{sp} &= 27 (1.41 \times 10^{-5})^4 \\ &= 27 \times 3.95 \times 10^{-20} \\ &= 1.07 \times 10^{-18} \end{aligned}$$

35- تبلغ ذوبانية فوسفات الباريوم $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ ($8.414 \times 10^{-7} \text{ g/100 ml}$) ، احسب K_{sp} .

الحل :

يتوجب أولاً تحويل الذوبانية من وحدة (gm/100 ml) إلى (mol/L) مع العلم أن الكتلة المولية لفوسفات الباريوم هي (601 gm/mol) .

$$x = \left(8.414 \times 10^{-7} \times \frac{1}{100} \frac{\text{gm}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{601 \text{ gm}} \right) \left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right) = 1.4 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$$



$$\begin{aligned} K_{sp} &= [\text{Ba}^{++}]^3 [\text{PO}_4^{---}]^2 \\ &= (3x)^3 (2x)^2 \\ &= (27 x^3) (4 x^2) \\ &= 108 x^5 = 108 (1.4 \times 10^{-8})^5 \\ &= 5.81 \times 10^{-38} \end{aligned}$$

36- عند الدرجة 25°C يساوي $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-97}$ لمركب كبريت البزموت Bi_2S_3 . احسب كم جراماً يذوب من هذه المادة في (100 سم^3 ماء نقي)

الحل :

$$\begin{aligned} \text{Bi}_2\text{S}_3 &\rightleftharpoons \underset{x}{2\text{Bi}^{+3}} + \underset{3x}{3\text{S}^{-2}} \\ K_{sp} &= [\text{Bi}^{+3}]^2 [\text{S}^{-2}]^3 \\ &= (2x)^2 (3x)^3 \\ &= 108 x^5 = 1.0 \times 10^{-97} \\ x^5 &= 9.26 \times 10^{-3} \times 10^{-97} \\ &= 9.26 \times 10^{-100} \end{aligned}$$

$$5 \log x = (-100) + \log (9.26) = -100 + 0.9666 = -99.033$$

$$\log x = -19.80$$

$$x = 1.56 \times 10^{-20} \text{ mol/L}$$

$$x = \left(1.56 \times 10^{-20} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \left(\frac{514 \text{ gm}}{1 \text{ mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ ml}} \right) (100 \text{ ml})$$

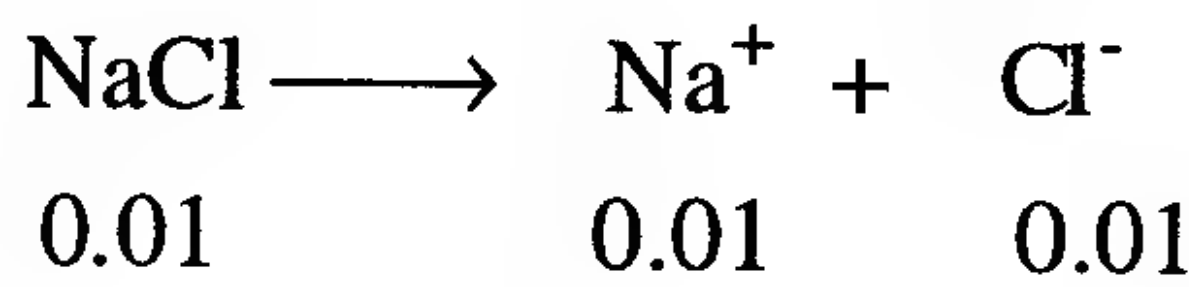
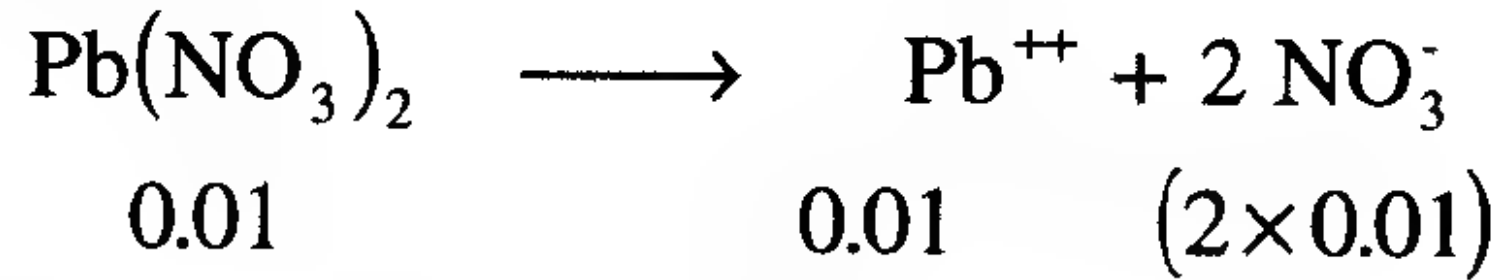
$$x = 8.02 \times 10^{-19} \text{ gm}$$

37- هل يترسب كلوريد الرصاص PbCl_2 عندما نذيب (0.01 mol) من نترات الرصاص و $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ و (0.01 mol) من كلوريد الصوديوم NaCl في لتر من المحلول مع العلم أن $K_{sp} = 1.7 \times 10^{-5}$ لكلوريد الرصاص عند 25°C ؟
الحل :

الحجم الكلي هو لتر واحد ، لذلك نحسب تركيز كل ملح والأيونات الناتجة عنه مع ملاحظة أن الملحين تماماً التآين .

$$[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2] = \frac{0.01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{NaCl}] = \frac{0.01 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 0.01 \text{ M}$$



$$K_{sp} = [\text{Pb}^{++}] [\text{Cl}^-]^2$$

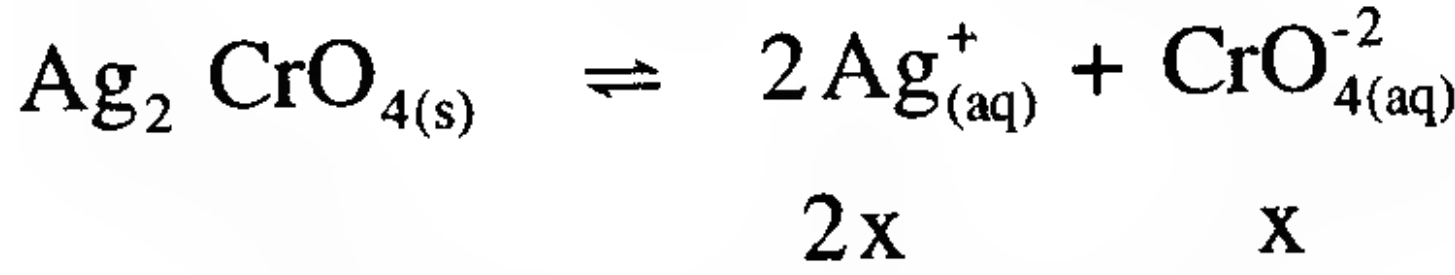
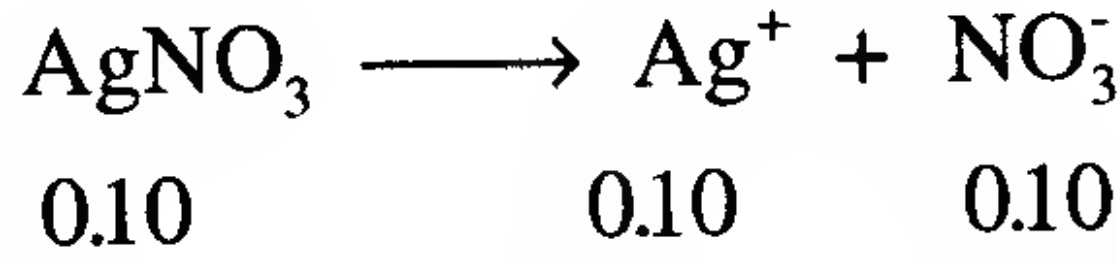
نحسب حاصل ضرب تركيزي Pb^{++} و Cl^- نجد :

$$[\text{Cl}^-]^2 [\text{Pb}^{++}] = (0.01)^2 (0.01) = 1.0 \times 10^{-6}$$

ولما كان حاصل الضرب الأيوني أصغر من قيمة K_{sp} لذلك لا يترسب كلوريد الرصاص .

38- ما الذوبانية المولارية لمركب Ag_2CrO_4 في محلول (0.10 M) من $AgNO_3$ عند الدرجة $25^\circ C$ مع العلم أن $K_{sp} = 1.2 \times 10^{-12}$ لكرومات الفضة ؟ قارن هذه القيمة مع ذوبانية الملح في لتر من المحلول قبل إضافة نترات الفضة ؟

الحل :



$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{-2}] = (2x)^2 (x)$$

$$= 4x^3 = 1.2 \times 10^{-12}$$

$$x^3 = 3.0 \times 10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{3.0} \times \sqrt[3]{10^{-12}} = 1.44 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

بعد إضافة نترات الفضة إلى المحلول بالتركيز (0.10 M) فإنه حسب مبدأ لوشاتيليه ينزاح الاتزان نحو اليسار ويتشكل المزيد من $Ag_2CrO_{4(s)}$ الصلب أي تنقص الذوبانية وذلك لزيادة تركيز أيونات Ag^+ مما يستوجب نقصان تركيز أيون CrO_4^{-2} لكي يحافظ K_{sp} على قيمته الثابتة ، والذوبانية في هذه الحالة تساوي تركيز CrO_4^{-2} أي إلى (x) لذلك نجد :

$$x = \frac{K_{sp}}{(Ag^+)^2} = \frac{1.2 \times 10^{-12}}{(0.10)^2} = 1.2 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

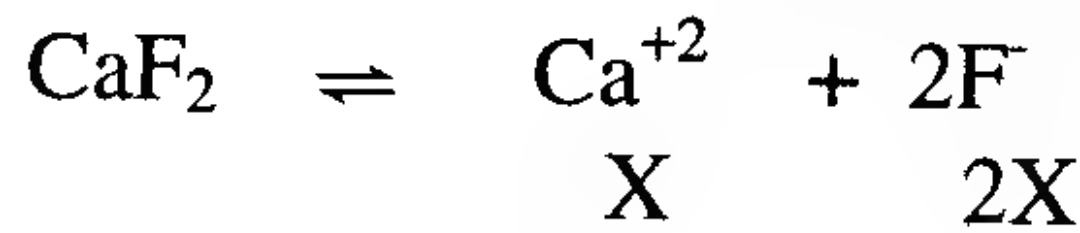
نلاحظ انخفاضاً شديداً في الذوبانية يعادل (12×10^5 مرة) .

- 39- احسب الذوبانية المولارية لملاح فلوريد الكالسيوم CaF_2 في المحاليل التالية .
- (أ) ماء نقي
(ب) 0.01M CaCl_2
(ج) 0.01M NaF إذا علم أن حاصل ضرب الذوبانية لفلوريد الكالسيوم $K_{sp} = 4.0 \times 10^{-11}$ (يهمل تميؤ أيون F^-)

الحل :

(أ) في الماء النقي

ملح فلوريد الكالسيوم يتأين كالآتي



$$\therefore [\text{Ca}^{+2}] = x, [\text{F}^-] = 2x$$

$$K_{sp} = [\text{Ca}^{+2}] [\text{F}^-]^2$$

$$4 \times 10^{-11} = (x)(2x)^2$$

$$4 \times 10^{-11} = 4x^3$$

$$x = 2.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

نفرض أن x هي الذوبانية المولارية لملاح CaF_2

(ب) محلول 0.01M CaCl_2



$$[\text{Ca}^{++}] = 0.01 + x$$

$$[\text{F}^-] = 2x$$

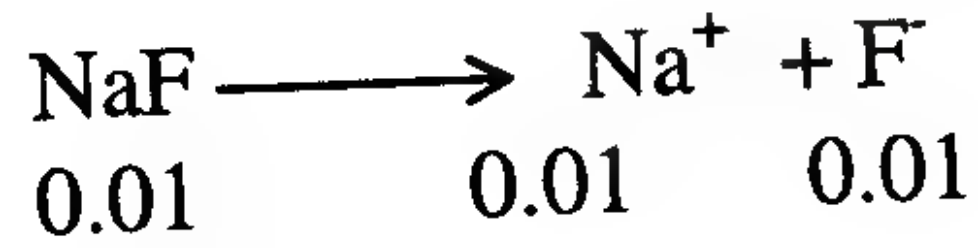
$$K_{sp} = (0.01 + x)(2x)^2 = 4 \times 10^{-11}$$

وحيث إن قيمة x صغيرة جداً بالنسبة لتركيز (0.01M) فهي تهمل

$$4x^2 = 4 \times 10^{-9}$$

$$x = 3.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ج) محلول 0.01M NaF



$$[\text{Na}^+] = x$$

$$[\text{F}^-] = 0.01 + 2x$$

$$K_{sp} = (x)(0.01 + 2x)^2 = 4 \times 10^{-11}$$

وحيث إن قيمة x صغيرة جداً بالنسبة لتركيز 0.01M فهي تهمل

$$\therefore x = 4.0 \times 10^{-7} \text{ mol / L}$$

نلاحظ هنا انخفاض الذوبانية لمالح فلوريد الكالسيوم في الحالة (ب)، (ج) بسبب ظاهرة الأيون المشترك.

مسائل غير محلولة في الاتزان الأيوني

1- أذيب (6.0 gm) من هيدروكسيد الصوديوم الصلب بقليل من الماء ثم أكمل الحجم إلى (1000 ml) . بافتراض أن الهيدروكسيد يكون متأيناً بنسبة 100% ، احسب pH ، pOH هذا المحلول .

ج : $pH = 13.18$ ، $pOH = 0.82$

2- بافتراض أن حمض الهيدروكلوريك (HCl) يكون متأيناً بنسبة 100% في محلول له $pH = 2.0$ ، احسب تركيز أيونات H^+ و Cl^- في المحلول .

ج : $[H^+] = [Cl^-] = 0.01 \text{ mol/L}$

3- حضر محلول من هيدروكسيد الباريوم $Ba(OH)_2$ ، بإذابة (0.837 gm) من مسحوق هيدروكسيد الباريوم الجاف في الماء النقي بحيث كان الحجم النهائي (100 ml) . فإذا كان التآين تاماً ، فما هو pH و pOH المحلول .

ج : $pH = 12.99$ ؛ $pOH = 1.01$

4- حمض البنزويك (C_6H_5COOH) ، مركب عضوي يستخدم ملحه الصوديومي (C_6H_5COONa) منذ مدة طويلة كمادة حافظة تضاف للمواد الغذائية والمشروبات لمنع نمو الخمائر والبكتيريا ، وهو حمض أحادي البروتون ، أكتب معادلة ثابت تأين الحمض K_a .

ج : $K_a = \frac{[C_6H_5COO^-][H^+]}{[C_6H_5COONa]}$

5- يعد حمض أحادي كلور الخل حمضاً أقوى من حمض الخل ، وتبلغ درجة حموضته $pH = 1.96$ في محلول من هذا الحمض تركيزه (0.1 M) ، احسب K_a و pK_a .

ج : $pK_a = 2.87$ $K_a = 1.35 \times 10^{-3}$

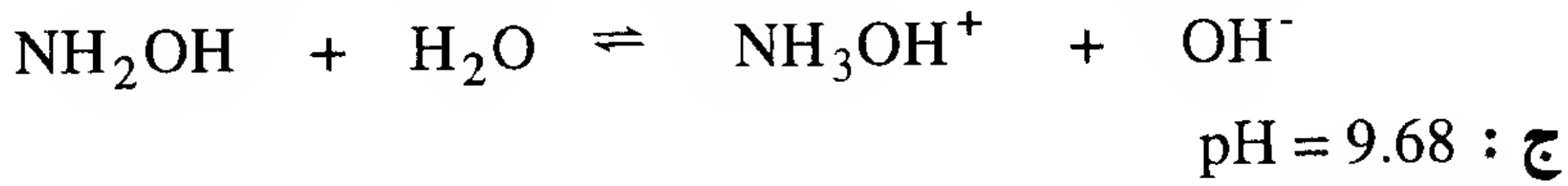
6- حمض الباربيتوريك (H-Ba) اكتشف من قبل (Adolph Von Baeyer) (ويحمل اسمه أسبرين باير المشهور) إنه مركب أصلي ، يستخدم بكثرة كعقار منوم كبابيتوريت ، يساوي pK_a لهذا الحمض 4.01 ، ما تركيز H^+ و pH لمحلول (0.05 M) من هذا العقار .

ج : $pH = 2.66$, $[H^+] = 2.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

7- استخدم مركب الهيدرازين (N_2H_4) كوقود للصواريخ ، وهو مثل الامونيا قاعدة برونشتد . محلول منه تركيزه (0.15 M) له $pH = 10.70$ ماقيمة K_b ، pK_b للهيدرازين ، ثم احسب pK_a للحمض المرافق ؟

ج : $K_b = 1.68 \times 10^{-6}$; $pK_b = 8.22$; $pK_a = 5.78$

8- يعد مركب هيدروكسيل أمين مشتق هيدروكسي للامونيا (NH_2OH) ، وهو قاعدة ضعيفة له $pK_b = 3.04$ ما درجة حموضة (pH) محلول تركيزه (0.25 M) . إنه يتفاعل مع الماء حسب المعادلة.



9- حمض الفسفوروز وصيغته H_3PO_3 هو حمض ثلاثي البروتون ولكن يعد عملياً ثنائي البروتون ، فإذا كان $K_{a1} = 1.0 \times 10^{-2}$ $K_{a2} = 2.6 \times 10^{-7}$ ، ما قيمة $[H^+]$ و pH و $[HPO_3^{2-}]$ في محلول يحوي (0.1 M) من الحمض ؟

ج : $[H^+] = 0.1 \text{ mol/L}$, $pH = 1.0$, $[HPO_3^{2-}] = 2.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

10- حضر محلول حمض H_2SeO_4 بإضافة (1.00 مول) منه إلى كمية كافية من الماء ليصبح الحجم النهائي لتراً واحداً . التركيز الكلي للأيونات في المحلول وجد أنه يساوي (0.208 M) . احسب التركيز المولي لأيونات H^+ ، SeO_4^- في المحلول ، واحسب K_a لأجل $HSeO_4^-$ ؟ .

ج : $[H^+] = 0.138 \text{ mol/L}$ ، $[HSeO_4^-] = 0.0693 \text{ mol/L}$ ، $pK_a = 3.15$

11- إذا أضفنا (1.0 سم³) من هيدروكسيد الصوديوم (5.0 M) إلى (99 سم³) من الماء . ما قيمة pH المحلول الناتج ؟

ج : $pH = 12.70$

12- ما نسبة التركيز المولاري للمركبين NH_4Cl و NH_3 التي تجعل pH المحلول المنظم يساوي 9.25 ؟ .

ج : $[NH_3] / [NH_4Cl] = 1.0$

13- أكتب المعادلات الأيونية التي توضح كيف تعمل أزواج المركبات التالية كمنظمات للمحلول .

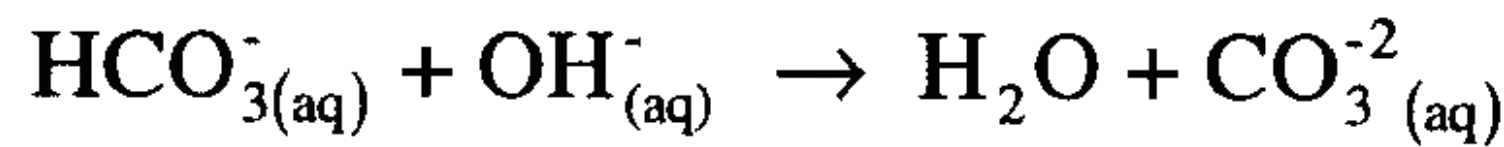
(a) $NaHCO_3$, H_2CO_3 (الكربونات تعمل كمنظم في الدم)

(b) Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 (الفوسفات تعمل كمنظمات في خلايا الجسم)

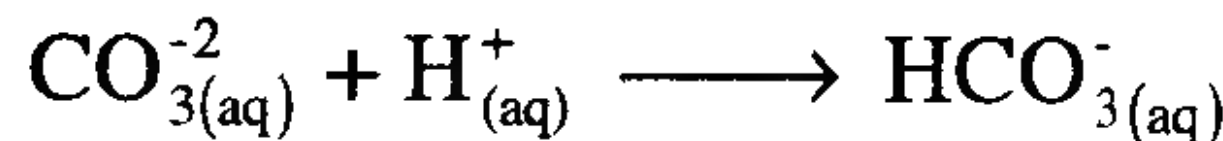
(c) NH_3 , NH_4Cl

ج :

(a) لمعالجة الزيادة في OH^- :



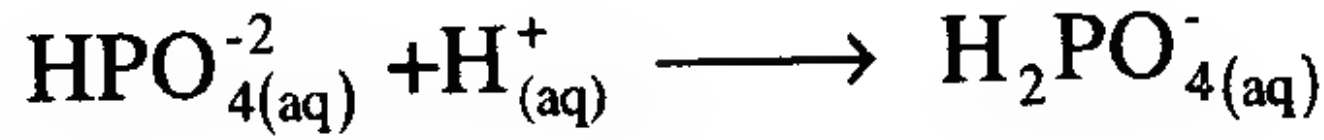
ولمعالجة الزيادة في H^+ :



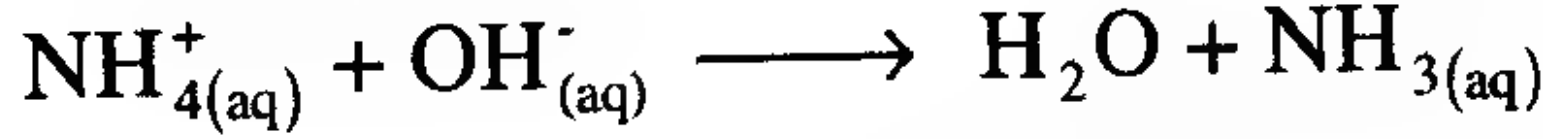
(b) لمعالجة الزيادة في OH^- :



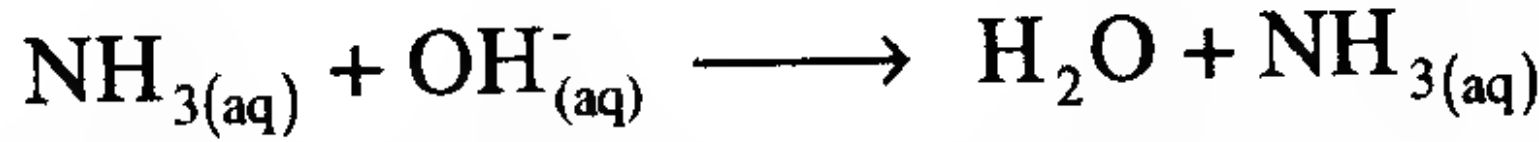
ولمعالجة الزيادة في H^+ :



c (لمعالجة الزيادة في OH^- :



ولمعالجة الزيادة في H^+ :



14- تمت معايرة (15.0 ml) من محلول HNO_3 (0.020 M) بمحلول (0.010M) من KOH .

آ (ما قيمة pH عند نقطة التكافؤ ؟

ب (ما حجم القاعدة اللازم إضافتها للوصول إلى نقطة التكافؤ ؟

ج (ما قيمة pH بعد إضافة (10 ml) من محلول KOH ؟

د (ما قيمة pH بعد إضافة (35 ml) من محلول KOH ؟

ج : آ (pH = 7.00 ب (V = 30. ml

جـ (pH = 2.10 د (pH = 11.00

15- محلول (0.10 M) لملح صوديومي لحمض ضعيف أحادي البروتون له

pH = 9.35 ، ما قيمة K_a للحمض الضعيف ؟ .

ج : $K_a = 2.0 \times 10^{-6}$

16- يوجد هيدروكسيد المغنيسيوم $Mg(OH)_2$ على شكل سائل حليبي يدعى

(Magnesia) وله ذوبانية تساوي $(7.05 \times 10^{-3} \text{ gm/L})$ عند $25^\circ C$.

آ (ما هي ذوبانية الهيدروكسيد بوحدة (مول/لتر) ؟

ب (ما تركيز Mg^{++} و OH^- بوحدة (مول/لتر) ؟

جـ (احسب K_{sp} لهيدروكسيد المغنيسيوم .

ج : أ $1.21 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ ،

ب $[\text{Mg}^{+2}] = 1.21 \times 10^{-4}$, $[\text{OH}^-] = 2.42 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

جـ $K_{sp} = 7.09 \times 10^{-12}$

17- يساوي K_{sp} لمركب سيانيد الفضة (AgCN) 2.2×10^{-16} ويساوي لمركب سيانيد الزنك $\text{Zn}(\text{CN})_2$ 3×10^{-16} .

أي الملحين يذوب أكثر في الماء بوحدة (gm /100 ml) ؟

ج $x_{\text{AgCN}} = 1.98 \times 10^{-7} \text{ gm/100ml}$; $x_{\text{Zn}(\text{CN})_2} = 1.29 \times 10^{-5} \text{ gm/100 ml}$

إن سيانيد الزنك يذوب أكثر بحوالي 55 مرة .

18- ملح صيغته M_2X_3 وله $K_{sp} = 1.0 \times 10^{-20}$ و ملح آخر صيغته M_2X ما هي قيمة K_{sp} له إذا كانت ذوبانيته تساوي ضعف ذوبانية الملح الأول M_2X_3 .

ج : $K_{sp} = 1.47 \times 10^{-12}$

19- الطباشير هو كربونات الكالسيوم CaCO_3 ، وعند الدرجة 25°C يساوي ثابت حاصل ضرب الذوبانية $K_{sp} = 4.5 \times 10^{-9}$. ما قيمة الذوبانية المولارية لهذا الملح ؟ ، وكم جراماً من CaCO_3 يذوب في (100 ml) من الماء ؟

ج : $x = 6.71 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $x = 6.71 \times 10^{-4} \text{ gm/100 ml}$ الذوبانية

20- ما قيمة الذوبانية المولارية لمركب $\text{Mg}(\text{OH})_2$ في محلول (0.10 M) من NaOH ؟ علماً أن حاصل ضرب الذوبانية لهيدروكسيد المغنيسيوم

$K_{sp} = 7.1 \times 10^{-12}$.

ج : $x = 7.10 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$ الذوبانية .

الفصل الرابع عشر

الكيمياء الكهربائية

ELECTROCHEMISTRY

الكهروليترات والخلايا الجلفانية

Electrolytes and Galvanic Cell

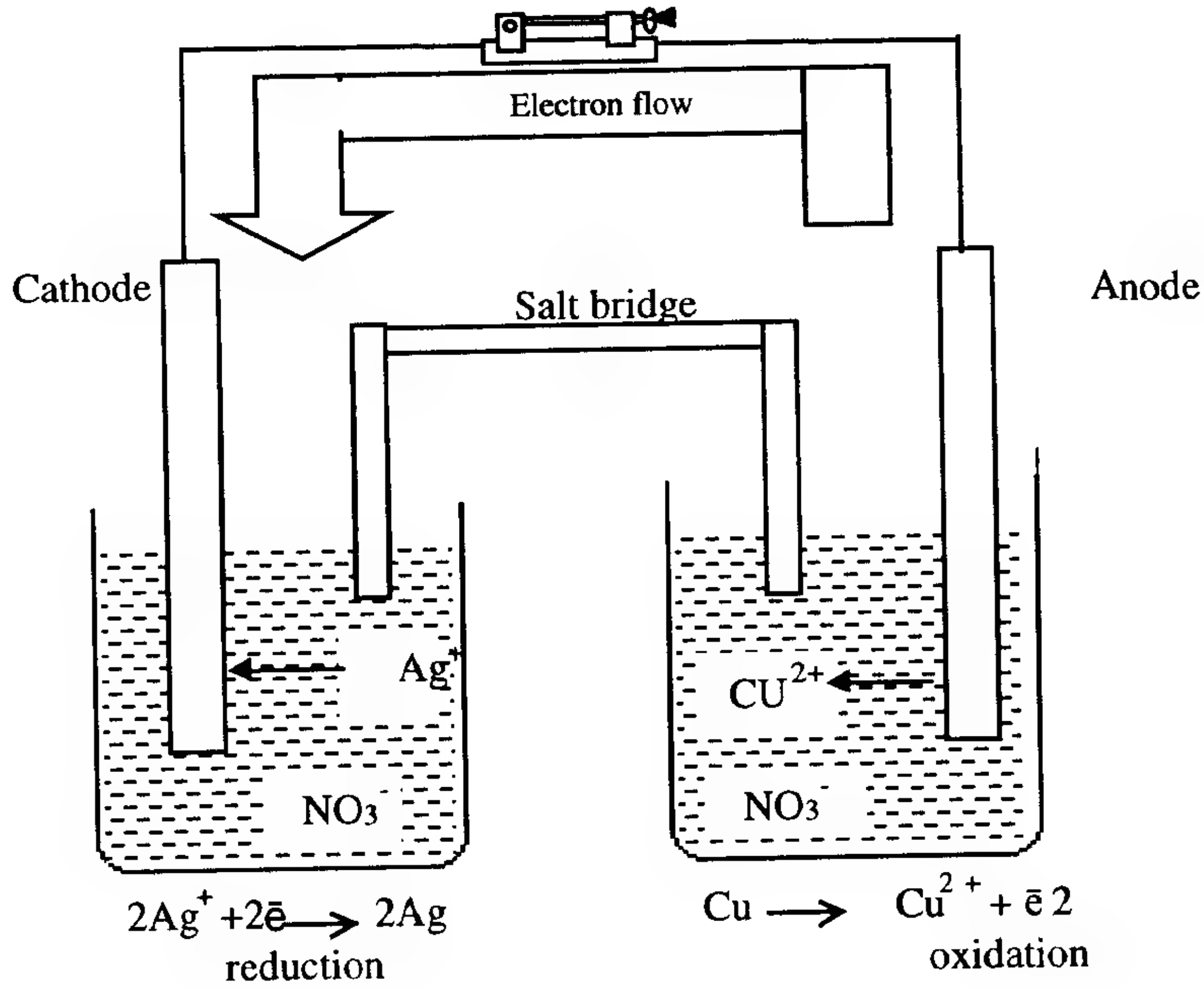
تستخدم الخلايا الكهربائية بكثرة في أيامنا هذه ، وقد تعددت طرق صنعها ومجالات استخدامها . تحدث في التفاعلات الكهروليتية تفاعلات (أكسدة - اختزال) يمكنها أن تولد التيار الكهربائي (خلية جلفانية) أو أن يحدث تغير كيميائي بداخلها ينتج مادة أو مركباً مرغوباً به بفعل تيار كهربائي خارجي يطبق على قطبيها. ينتقل التيار الكهربائي في النواقل المعدنية (الأسلاك) بفعل حركة الإلكترونات أما في الخلايا الكهروليتية فينتقل بواسطة حركة الأيونات الموجبة والسالبة .

1- الخلايا الجلفانية: Galvanic cells

وهي خلايا صممت لتوليد التيار الكهربائي الذي ينتج عن تفاعلات كيميائية تلقائية (أكسدة - اختزال) ، ومنها المدخرة الرصاصية (النضيدة) المستخدمة في السيارات ، والنضيدة (نيكل - كادميوم) وهي قابلة للشحن ، بالإضافة إلى البطاريات الصغيرة الترانزستور (زنك - كربون) وتلك المستخدمة في الساعات الإلكترونية (زنك - أكسيد زئبق) و (زنك - فضة) .

تتألف الخلية من نصفي خلية (أو قطبين electrodes) كل منهما ينجز تفاعلاً محدداً ، ويرتبطان مع بعضهما بواسطة جسر ملحي (Salt bridge) ويشكلان معاً خلية جلفانية تدفع الإلكترونات للجريان عبر دائرتها الخارجية بعد إنجاز تفاعلات عند كل نصف خلية ، ويكتسب القطب شحنة موجبة (+) إذا تمت عنده تفاعلات

الاختزال ويدعى عندها " المهبط " * (Cathode) كما يكتسب القطب الآخر شحنة سالبة (-) إذا تمت عنده تفاعلات الأكسدة ويدعى عندها المصعد (Anode) . ويتوجب إغلاق الدارة الخارجية للخلية (عبر ربط مصباح أو مقاومة مثلاً) حتى يجري التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية ونستفيد منه ، كما أن الجسر الملحي يكمل الدارة الداخلية ويحافظ على التعادل الكهربائي داخل الخلية. إن نصف الخلية (Half cell) ذا جهد الاختزال الأكبر يحدث عنده تفاعل الاختزال وبذلك فهو يجبر النصف الثاني للخلية لأن يقوم بتفاعل أكسدة . إن جهد الاختزال لنصف خلية لا يمكن قياسه منفصلاً أو معزولاً ولكن القيم المقاسة إنما حددت باستخدام نصف خلية آخر يحوي قطب هيدروجيني وعدّ جهد اختزاله مساوياً الصفر (0.00 V).



A galvanic cell

الشكل (14-1) : نموذج خلية جلفانية

* حسب معجم مصطلحات العلم والتكنولوجيا ، ج 1 صفحة 487 ، الصادر عن معهد الإنماء العربي -
طرابلس - ليبيا

إن فرق الجهد بين طرفي خلية جلفانية والذي سندعوه اختصاراً "جهد الخلية" يسمى القوة الدافعة الكهربائية (ق د ك أو emf) : يساوي جهد الخلية القياسي E° الفرق بين جهد الاختزال لنصفي الخلية عندما تكون كل الأيونات عند وحدة التركيز (1 mol/L) وعند الدرجة 25°C ويحسب كما يلي :

(جهد الاختزال القياسي للمادة التي تتأكسد) - (جهد الاختزال القياسي للمادة التي تختزل) = E°_{cell}

$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oxd}} \dots\dots\dots (1)$$

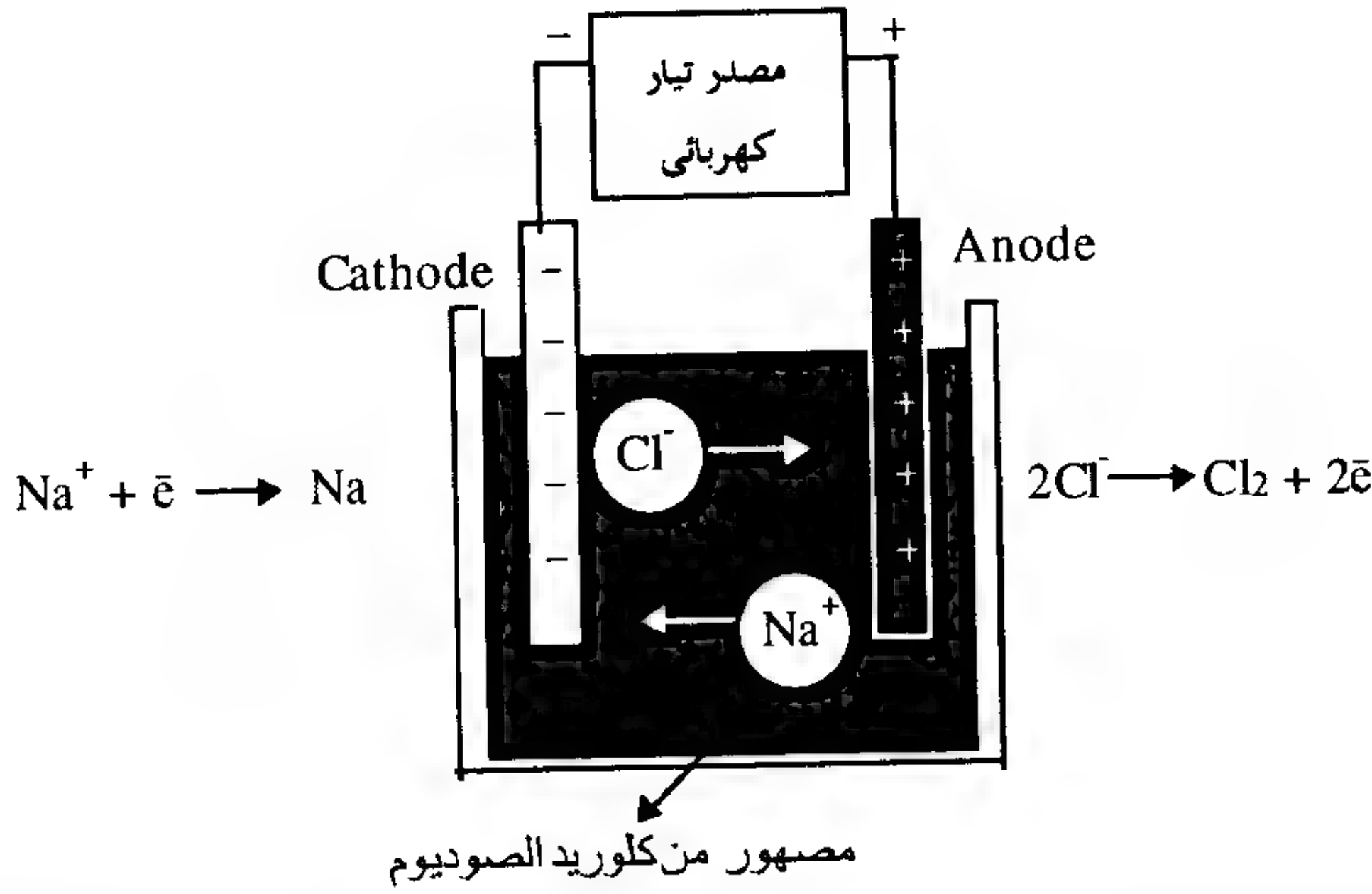
تقاس E° (أو E) بوحدة الفولط (V) ، وهو مقياس لكمية الطاقة التي يمكن أن تقدمها الخلية بعد مرور كمية من الكهرباء تعادل كولوم واحد عبر الدارة الخارجية للخلية ، وإن تياراً يتدفق عند جهد يساوي (1 V) يمكنه أن يقدم طاقة مقدارها (1 جول) لكل كولوم ، أي :

$$1 \text{ V} = 1 \text{ J/C} \dots\dots\dots (2)$$

2- خلايا التحليل الكهركيميائي (Electrolysis cells) :

هي خلايا مشابهة للخلايا الجلفانية في التركيب بدون جسر ملحي خارجي وهي لا تعمل تلقائياً فهي إذن غير تلقائية ولكن الغاية منها مختلفة ، فهي تتلقى التيار الكهربائي من الخارج عبر قطبيها لتنفيذ تفاعلات كيميائية (أكسدة - اختزال) بهدف الحصول على إحدى مواد نواتج هذه التفاعلات كمادة مصهورة أو كمادة يتم ترسيبها على أحد القطبين ونذكر منها عملية طلاء المعادن بالفضة والكروم والذهب مثلاً وكذلك إنتاج معدن الألمنيوم أو المغنيسيوم وتنقية النحاس وتحليل مصهور كلوريد الصوديوم لإنتاج الصوديوم وغاز الكلور أو لإنتاج هيدروكسيد الصوديوم وغير ذلك . تتركب الخلية من وعاء يحوي قطبين ومادة ناقلة للتيار (محلول أو مصهور) وتحدث على الأقطاب تفاعلات (أكسدة - اختزال) الشكل (2-14) ويتم عادة وصل القطب الموجب (+) لتيار مستمر من وحدة تغذية خارجية إلى القطب الذي يجب أن تحدث عنده تفاعلات الأكسدة ويدعى في

الحالة "المصعد" (Anode) * كما يتم وصل القطب السالب (-) إلى القطب الذي يجب أن تحدث عنده تفاعلات الاختزال ويدعى في هذه الحالة "المهبط" Cathode



مرور التيار الكهربائي خلال مصهور كلوريد الصوديوم في خلية التحليل الكهروكيميائي يؤدي إلى تحلل المصهور إلى معدن الصوديوم وغاز الكلور ويتم استبعادهما عن بعضهما خوفاً من تفاعلها وتكون كلوريد الصوديوم من جديد .

الشكل (14-2): نموذج لخلية تحليل كهروكيميائي (مهبط = Cathode ، مصعد = Anode)

تذكر أن:

* في خلية جلفانية يكون :	
- المهبط (Cathode) موجب (+) (اختزال)	- الأكسدة تتم دوماً عند المصعد (Anode)
- المصعد (Anode) سالب (-) (أكسدة)	- الاختزال يتم دوماً عند المهبط (Cathode)
* في خلية تحليل كهروكيميائي :	
- المهبط (cathode) سالب (-) (اختزال)	
- المصعد (Anode) موجب (+) (أكسدة)	

* لاحظ أن إشارتي المصعد والمهبط في خلية جلفانية هي بعكس إشارتي المصعد والمهبط في خلية تحليل كهروكيميائي

3- الحسابات الكمية في التحليل الكهروكيميائي :

Quantitative calculation of Electrolysis

إن القياس التجريبي لشدة التيار الكهربائي والزمن يمكننا من إجراء حساب كمي للتغيرات الكيميائية في الخلية أثناء عملية التحليل الكهروكيميائي ، وهي تستند إلى وحدة الفارادي (F) التي عرفها العالم الإنجليزي ميشيل فارادي (Michael Faraday , 1791/1867) ، بأنها كمية الكهرباء المعادلة إلى 1مول من الإلكترونات :

$$1 F = 1 \text{ mol } e^{-} \dots\dots\dots (3)$$

ولقد تبين بالحساب أن 1 F ينقل كمية من الشحنات تساوي (96487 كولوم) وسوف نستخدم هذا الرقم مقرباً كما يلي :

$$1 F = 96500 \text{ C } \dots\dots\dots (4)$$

وتحسب كمية الكهرباء Q المنقولة خلال زمن t بالعلاقة :

$$Q = I \times t \dots\dots\dots (5)$$

حيث I هي شدة التيار المستمر .

أما الطاقة (بالوات W) فتساوي :

$$W = I \times V \dots\dots\dots (6)$$

وهكذا فإن :

$$(1 \text{ ثانية}) (1 \text{ أمبير}) = 1 \text{ كولوم}$$

$$1 \text{ C} = (1 \text{ A}) (1 \text{ sec})$$

$$1 \text{ W} = (1 \text{ A}) (1 \text{ V}) \quad (1 \text{ KW} = 1000 \text{ W})$$

ولترسيب (1 مول) من معدن الفضة Ag من محلوله (Ag^+) يلزم كمية كهرباء
تساوي 1 F

ولترسيب (1 مول) من معدن النحاس Cu من محلوله (Cu^{++}) يلزم كمية كهرباء
تساوي 2 F

ولترسيب (1 مول) من معدن الكروم Cr من محلوله (Cr^{+3}) يلزم كمية كهرباء
تساوي 3 F

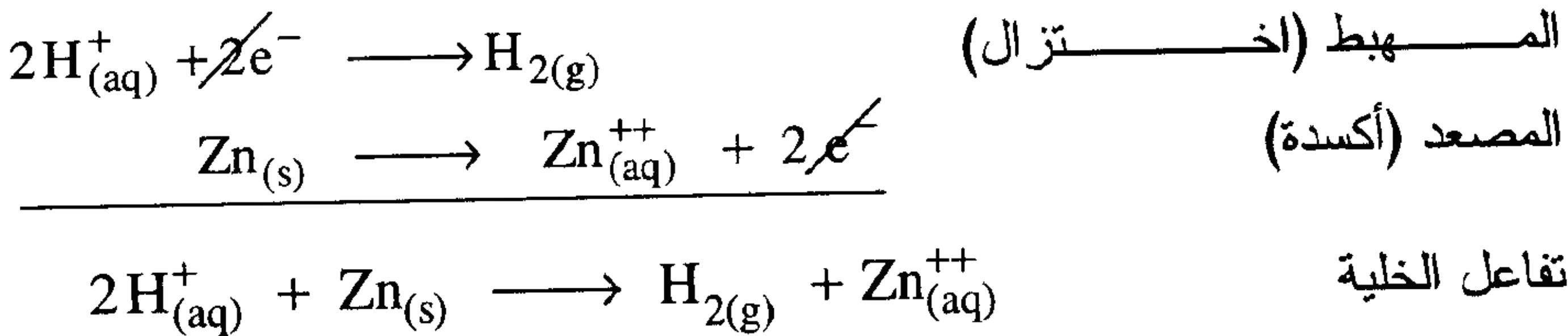
وذلك لأن كل (1mole^-) يقابل (1 F) .

4- جهود الاختزال القياسية E° :

(الشروط القياسية هي : التركيز (1 mol/L) ودرجة الحرارة 25°C)

يمكن إنشاء خلية جلفانية من أي نصف خلية (معدن مغموس في ملح لهذا المعدن) والقطب الهيدروجيني ، ولقد اصطلح أن يكون الجهد القياسي للقطب الهيدروجيني يساوي الصفر $E^\circ(\text{H}^+, \text{H}_2) = 0.00 \text{ V}$ ، وبناء عليه يمكن قياس جهود الاختزال لمختلف أنواع الأقطاب (أو أنصاف الخلايا) .

مثال : قطب زنك مغموس في محلول كبريتات الزنك ($\text{Zn} / \text{ZnSO}_4$) يشكل نصف الخلية (أو نصف تفاعل الخلية) يربط عبر جسر ملحي مع قطب هيدروجيني وبذلك تتشكل الخلية التي تعمل عند 25°C . يشير مقياس الفولط الذي يربط مع قطبي الخلية إلى فرق جهد يساوي (0.76 V) وينتج هذا عن عملية تأكسد الزنك واختزال الهيدروجين وفق التفاعلات :



ومن المعادلة (1) نجد :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} - E_{\text{oxd}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}}^{\circ} - E_{\text{Zn}^{+2}}^{\circ}$$

$$0.76 = 0.00 \text{ V} - E_{\text{Zn}^{+2}}^{\circ}$$

$$E_{\text{Zn}^{+2}}^{\circ} = - 0.76$$

ونجد ان جهد الاختزال سالب لأن الزنك لديه ميل أقل للاختزال من الهيدروجين .

إن الأيونات الأسهل اختزالاً من H^{+} يكون لها قيم موجبة لجهد الاختزال وتلك الأصعب اختزالاً من H^{+} يكون لها جهد اختزال سالب ، وعلى هذا الأسس رتبت تفاعلات الاختزال لكثير من الأيونات (نصف الخلية) في جدول السلسلة الكهروكيميائية وفق القيم المتناقصة لجهد الاختزال من الأعلى نحو الأسفل. إن جهود الاختزال القياسية يمكن استخدامها للتنبؤ بتفاعل الخلية وحساب قيمة E_{cell}° كما تستخدم لتحديد ما إذا كان تفاعل (أكسدة - اختزال) يحدث في خلية جلفانية تلقائياً أم لا ، وكذلك لتحديد تلقائية تفاعل لا يحدث في خلية جلفانية .

5- الترموديناميك وجهد الخلية : Cell Potentials and Thermodynamics

إن قيم ΔG° و K_c يمكن حسابهما لتفاعل ما من E_{cell}° . تربط معادلة نرنست الشهيرة بين جهد الخلية (E) وجهد الخلية القياسي (E°) وتعبير فعل الكتلة وتمكننا من حساب جهد الخلية عند أي تركيز للأيونات يختلف عن القيمة القياسية (1 M) .

$$-\Delta G = W_{\text{max}} ; W_{\text{max}} = nFE_{\text{cell}}$$

$$\Delta G = -nFE_{\text{cell}} \dots\dots\dots(7)$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{cell}}^{\circ} \dots\dots\dots(8)$$

ΔG = تغير طاقة جيبس الحرة ; ΔG° = تغير طاقة جيبس الحرة القياسي

W_{\max} = الشغل الأعظمي (الشغل المفيد)

n = عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل (أكسدة - اختزال)

F = الفاراداي ويساوي 96500

E_{cell} = جهد الخلية ; E_{cell}° = جهد الخلية القياسي

تقاس ΔG بوحدة الجول (وحدات SI) ونكتب ذلك من :

$$W_{\max} = \Delta G = (\text{mol } e^-) \left(\frac{\text{coulombs}}{\text{mol } e^-} \right) \left(\frac{\text{Joule}}{\text{coulomb}} \right)$$

$$W_{\max} = \Delta G = \text{Joules}$$

آ- تحديد ثابت الاتزان : يعد قياس ثابت الاتزان لتفاعل ما من تطبيقات الكيمياء الكهربائية ، إذ إننا نعلم أن ΔG° ترتبط مع ثابت الاتزان (K_p للغازات ، K_c للمحاليل) بالعلاقة :

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K_c \quad \dots\dots\dots (9)$$

وبما أن ($\Delta G^\circ = - n F E_{\text{cell}}^\circ$) فإنه يمكننا الربط بين K_c, E° بالعلاقة التالية :

$$E_{\text{cell}}^\circ = \frac{R T}{n F} \ln K_c \quad \dots\dots\dots (10)$$

جدول (14-1) : جهد الاختزال القياسي عند الدرجة 25 °C .

Half – Reaction	E' (volts)
$F_2(g) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O$	+1.69
$2HOCl(aq) + 2H^+(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2H_2O$	+1.63
$MnO_4^-(aq) + 8H^+ + 5\bar{e} \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$	+1.49
$PbO_2(s) + 4H^+(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2H_2O$	+1.46
$BrO_3^-(aq) + 6H^+(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Br^-(aq) + 3H_2O$	+1.44
$Au^{3+}(aq) + 3\bar{e} \rightleftharpoons Au(s)$	+1.42
$Cl_2(g) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$	+1.36
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4\bar{e} \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.23
$Br_2(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.07
$NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3\bar{e} \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$	+0.96
$Ag^+(aq) + \bar{e} \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + \bar{e} \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$I_2(s) + 2\bar{e} \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$NiO_2(s) + 2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(aq)$	+0.49
$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O$	+0.17
$2H^+(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2(g)$	0.00
$Sn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.25
$CO^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons CO(s)$	-0.28
$PbSO_4(s) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.36
$Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.44
$Cr^{3+}(aq) + 3\bar{e} \rightleftharpoons Cr(s)$	-0.74
$Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76
$2H_2O + 2\bar{e} \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3\bar{e} \rightleftharpoons Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + \bar{e} \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+}(aq) + 2\bar{e} \rightleftharpoons Ca(s)$	-2.76
$K^+(aq) + \bar{e} \rightleftharpoons K(s)$	-2.92
$Li^+(aq) + \bar{e} \rightleftharpoons Li(s)$	-3.05

ويستخدم اللوغاريتم العشري عادة في هذه العلاقة ، وعند الدرجة القياسية (25°C) وبعد تعويض قيمة F وثابت الغازات العام R (R = 8.314 J/mol.K) :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \frac{0.0592}{n} \log K_c \quad \dots\dots\dots (11)$$

الثابت (0.0592) له وحدة جول (J) مقسومة على كولوم أي (J/C) وهي تساوي الفولت و n هي عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل الخلية ، كما بينا سابقاً.

ب- تأثير التركيز على جهد الخلية :

The effect of concentration on cell potentials

عندما تكون تراكيز الأيونات في الخلية مساوية وحدة التركيز (1 M) يكون جهد الخلية (E) مطابقاً لجهد القياسي E° وعندما يتغير التركيز يتغير كذلك جهد الخلية ، وفي خلية تشتغل ، فإن الجهد ينخفض تدريجياً كلما استهلكت مواد الخلية وتقترب الخلية من حالة الاتزان عندما يقترب جهداها من الصفر ونقول في هذه الحالة أن الخلية (البطارية أو المرحم) قد استنفذت .

إن تأثير التركيز على جهد الخلية توضحه معادلة نرنست (Nernst equation) نسبة إلى العالم (Walter nernst 1864 -1941) وهي التالية:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{n F} \log K \quad \dots\dots\dots (12)$$

وعند الدرجة 25 °C يمكن كتابة المعادلة بشكل أكثر تداولاً :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log K \quad \dots\dots\dots (13)$$

حيث K هي ثابت الاتزان لتفاعل الخلية ، و n عدد مولات الإلكترونات المتبادلة في تفاعل الخلية .

مسائل محلولة في الكيمياء الكهربائية

1- ميز بين : (آ) الخلايا الكهروكيميائية والخلايا الجلفانية .

(ب) التوصيل المعدني والتوصيل الكهروكيميائي . (ج) الأكسدة والاختزال .

الجواب :

(آ) 1) الخلية الكهروكيميائية : هي التي يتم تحلل المواد الموجودة بداخلها ، ويتم ذلك بتغذيتها بتيار مستمر (أي بتطبيق فرق جهد كهربائي خارجي عليها) ويكون محلولها مختلطاً ببعضه ببعض ، وتحتوي قطبي المصعد (موجب -أكسدة) والمهبط (سالب - اختزال) ، والتفاعلات بداخلها تتم بشكل غير تلقائي بسبب إجبارها عليها بفعل الجهد الخارجي .

2) - الخلية الجلفانية : هي خلية مولدة (منتجة) للتيار الكهربائي وتحتوي قطبين (أو مسريين) كل منهما يشكل نصف الخلية ، وهما شبه مفصولين عن بعضهما بحاجز مسامي أو بجسر ملحي أولهما يدعى المهبط ويكتسب شحنة موجبة (حيث تتم تفاعلات الاختزال) وثانيهما يدعى المصعد ويكتسب شحنة سالبة (حيث تتم تفاعلات الأكسدة) ، وتتم التفاعلات بداخل هذه الخلية بشكل تلقائي عندما يتدفق التيار منها إلى الدائرة الخارجية .

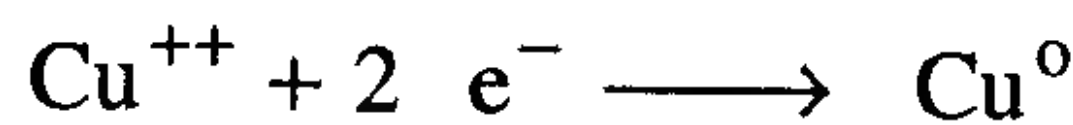
(ب) التوصيل المعدني: ويتم بفعل حركة الإلكترونات في المادة الصلبة(الأسلاك)

التوصيل الكهروكيميائي : ويتم بفعل حركة الأيونات في المحاليل .

(ج) الأكسدة : تفاعل يرافقه فقد أو انطلاق الإلكترونات وازدياد في رقم الأكسدة



الاختزال : تفاعل يرافقه كسب أو امتصاص إلكترونات وانخفاض في رقم الأكسدة



2- كيف تعرف المصعد والمهبط ؟

الجواب : يجب أن نميز بين خلايا التحليل الكهركيميائي والخلايا الجلفانية .

(أ) - خلايا التحليل الكهربي : هي خلايا تعمل على تحليل (تحلل) المواد الموجودة بداخلها كهربائياً .

المصعد : معدن مغموس في محلول كهربي ويُدعى (قطب أومسرى)، وتتم عنده تفاعلات الأكسدة، ويوصل عادة إلى القطب الموجب لمصدر تغذية خارجي (بطارية) ولذلك فهو يحمل إشارته .

المهبط : معدن مغموس في المحلول الكهربي ويُدعى (قطب) وتتم عنده تفاعلات الاختزال ويوصل عادة إلى القطب السالب من مصدر التغذية الخارجي (البطارية) الذي يغذي الخلية ولذلك فهو يحمل إشارته .

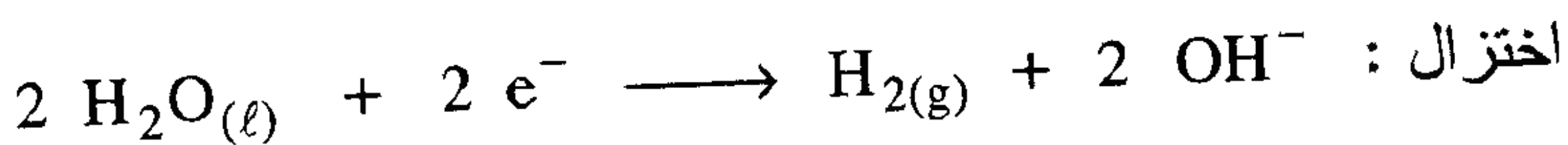
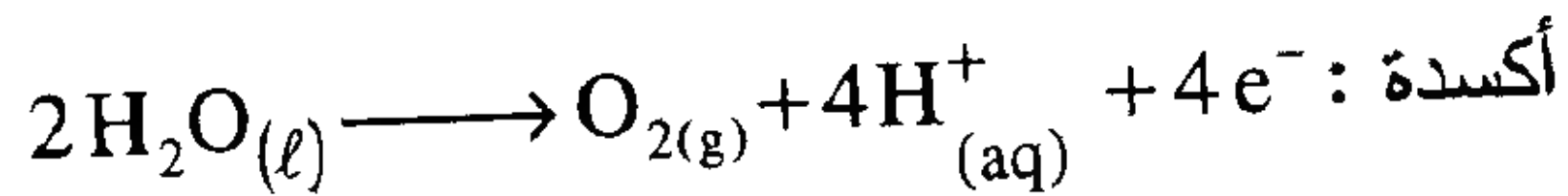
(ب) - الخلايا الجلفانية : وهي خلايا مولده للتيار الكهربائي .

المصعد : هو مسرى (قطب) معدني مغموس في محلول ملح له ويمثل نصف الخلية ويقوم بنصف تفاعلها ويكتسب شحنة سالبة حيث تتم عنده تفاعلات الأكسدة .

المهبط : هو مسرى (قطب) معدني مغموس في محلول ملح له ويمثل النصف الثاني من الخلية (ويقوم بنصف تفاعلها الثاني) ويكتسب عادة شحنة موجبة حيث تتم عنده تفاعلات الاختزال .

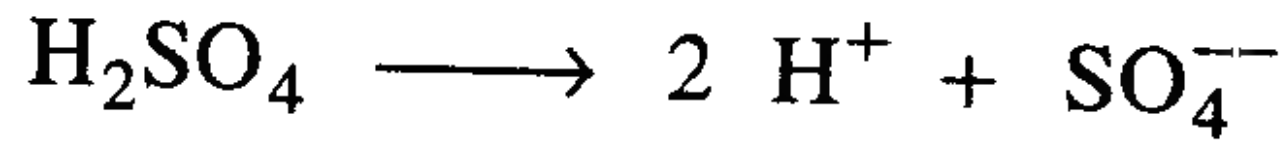
3- أكتب معادلات تمثل تفاعلات أكسدة واختزال الماء .

الحل :

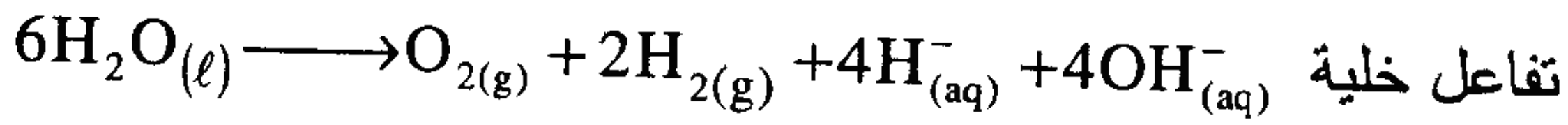
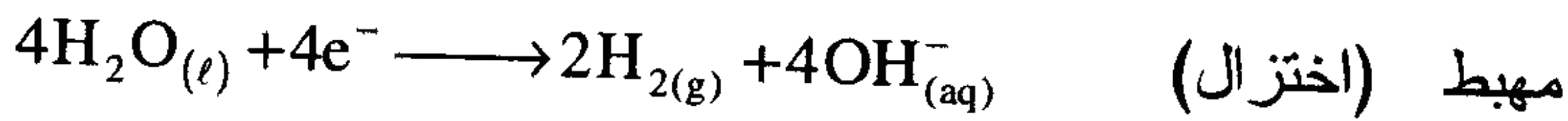
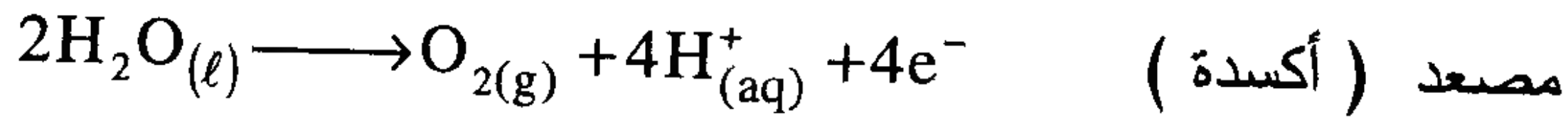


4- تتبأ بالنواتج التي تحصل عليها من التحليل المائي لحمض الكبريتيك .

الحل : يشابه حمض الكبريتيك بتأثيره في عملية التحليل الكهروكيميائي ، مادة كبريتات الصوديوم . يتأين حمض الكبريتيك في محاليله المائية المخففة وفق :



إن الماء أسهل أكسدة من SO_4^{--} عند المصعد وهو كذلك (أي الماء) أسهل اختزالاً من H^+ عند المهبط ولهذا يتأكسد الماء ويختزل في هذه الخلية وفق التفاعلات :



ولذلك نتوقع أن تكون نواتج التحليل الكهروكيميائي لمحلول حمض الكبريتيك هي الأكسجين والهيدروجين الغازيين ، ونلاحظ هنا أن حمض الكبريتيك لا يستهلك بل يقتصر دوره على نقل التيار الكهربائي في المحلول المائي .

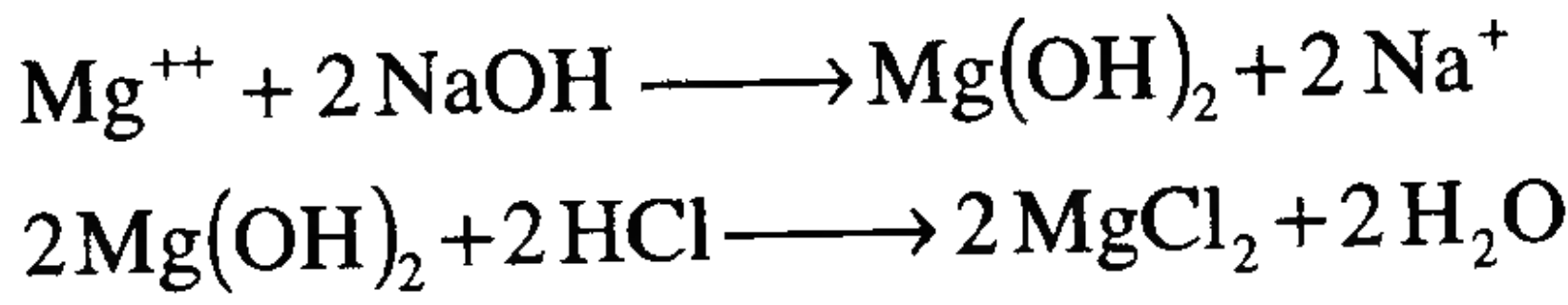
5- ما هي وظيفة كهروليت مثل Na_2SO_4 أو H_2SO_4 أثناء التحليل الكهروكيميائي للماء ؟ لماذا لا نستطيع إجراء التحليل على ماء نقي ؟ .

الحل : إن وظيفة هذه الكهروليكات تتمثل في نقل التيار الكهربائي داخل المحلول المائي ومن قطب إلى آخر ، كما تتمثل في تأمين التعادل الكهربائي حول كل (مسرى) بعد بدء عملية التحليل وتكون أيونات H^+ و OH^- . ولا نستطيع

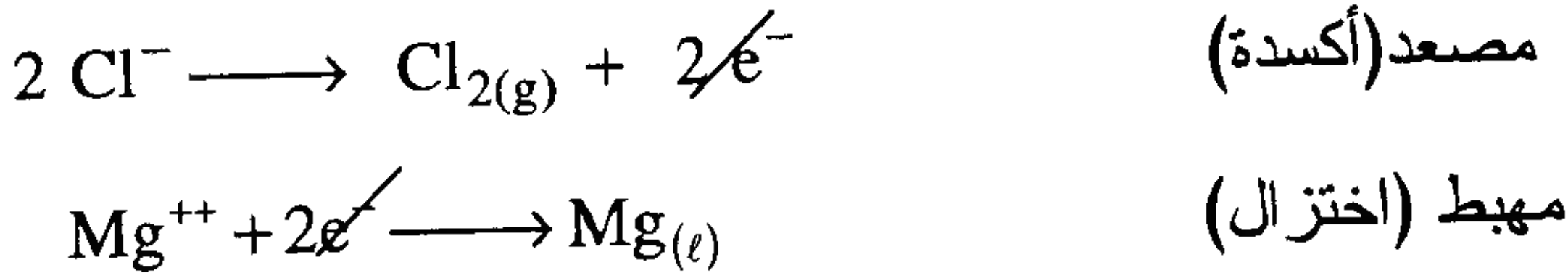
إجراء التحليل باستخدام ماء نقي بسبب موصليته الضعيفة جداً للتيار الكهربائي (ثابت تأين الماء النقي عند 25°C يساوي $(K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14})$.

6- اكتب المعادلات الكيميائية التي تمثل التفاعلات التي تحدث عند استرجاع الماغنسيوم (Mg) من ماء البحر .

الحل : ترسب أيونات Mg^{++} من ماء البحر على شكل هيدروكسيد الماغنسيوم $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ، بعد معالجتها بهيدروكسيد الصوديوم مثلاً ، ثم يحول $\text{Mg}(\text{OH})_2$ إلى كلوريد الماغنسيوم MgCl_2 بعد تفاعله مع HCl وبعد أن يتبخر الماء .



يصهر MgCl_2 وينقل إلى خلية تحليل حيث تتم التفاعلات التالية باعتبار أن MgCl_2 يتأين إلى Mg^{++} و 2Cl^- في الحالة السائلة وتنتج أيونات Cl^- إلى القطب الموجب (المصعد) بينما تنتج أيونات Mg^{++} إلى القطب السالب (المهبط) حيث تتم التفاعلات التالية :



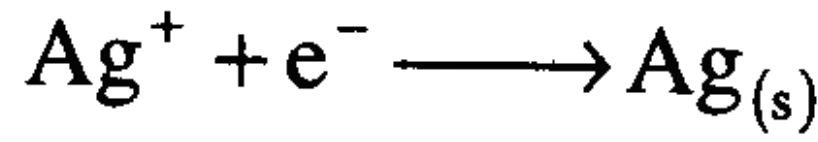
يتجمع غاز الكلور (Cl_2) عند المصعد بينما يتجمع الماغنسيوم السائل $\text{Mg}_{(l)}$ عند المهبط .

7- ماهو الفاراداي (F) ؟ .

الحل :

هو كمية من الكهرباء تعادل 96500 كولوم وهو أيضا كمية الكهرباء التي يجب أن تزود بها خلية ما لكي تنتج مولا واحدا من الإلكترونات (أي عدد أفوجادرو منها) .

مثال : عند اختزال أيون الفضة Ag^+ إلى معدن الفضة Ag :



يتفاعل مولا واحدا من الإلكترونات ($1mole^-$) مع واحد مول من أيونات الفضة لينتج مولا واحدا من الفضة الصلبة أي ما يعادل (107.87 g) . بينما يلزم 2.0 مول من الإلكترونات لترسيب أيونات النحاس $Cu^{++} + 2e^- \longrightarrow Cu$ أي يلزم 2 فاراداي لإنتاج 1.0 مول من دقائق النحاس المعدنية .

8- لقد عرفت أنه يمكن استخلاص الطاقة الكهربائية من خلية دانيال (Zn / Cu) فإذا وضع Cu^{+2} ملامسا لمعدن الخارصين (الزنك) يختزل إلى Cu بينما يتأكسد Zn إلى Zn^{+2} دون توليد الكهرباء . فماذا يحدث في هذه الحالة للطاقة التي لم تستخلص بشكل طاقة كهربائية ؟

الحل :

تتبدد الطاقة على شكل حرارة ولا يستفاد منها في هذه الحالة ، بينما لو تم فصل نصفي الخلية وحدثت تفاعلاتهما عبر مرور الإلكترونات في الدارة الخارجية فإن هذه الطاقة يمكن الاستفادة منها على شكل تيار كهربائي .

9- ماهي وظيفة القنطرة الملحية (الجسر الملحي) في الخلية الجلفانية ؟

الحل :

نتبين الجواب إذا تخيلنا عدم وجود القنطرة الملحية ، فماذا يحدث حول كل قطب ؟ وسنوضح ذلك من خلال مناقشة خلية (Zn / Cu) .

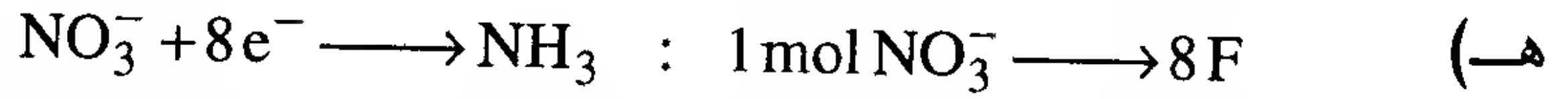
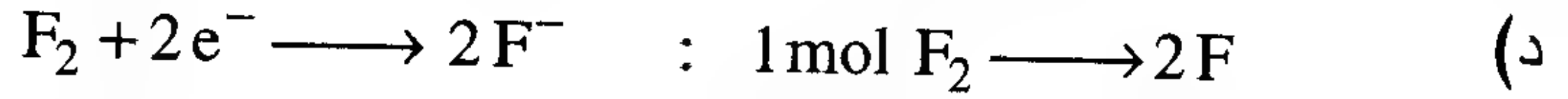
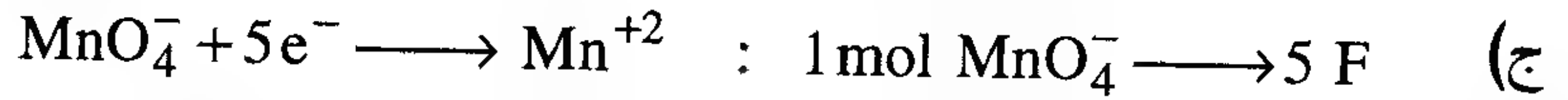
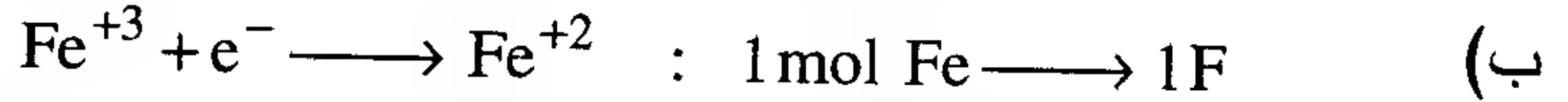
أ- يوجد ميل طبيعي (تلقائي) لذوبان معدن الزنك المغموس في محلول كبريتات الزنك وتتكون أيونات Zn^{++} بنتيجة مغادرة ذرات من الزنك للقطب المعدني وتخلي كل ذرة عن زوج من الإلكترونات وهكذا يزيد عدد الإلكترونات على معدن الزنك وإذا كان مربوطا مع دائرة خارجية فإن الإلكترونات تتدفق ويستمر ذوبان معدن الزنك وتحوله إلى أيونات في المحلول ، ولكن بعد فترة بسيطة جدا سيصبح تركيز أيونات Zn^{++} بجوار قطب الزنك كبيرا ويغزو السائل المحيط بالقطب مشحونا إيجابا مما يشكل عائقا يمنع المزيد من الذرات من التوجه نحو المحلول ومن ثم سيتوقف تدفق الإلكترونات .

ب- حول قطب النحاس المغموس في محلول كبريتات النحاس تتوجه أيونات Cu^{++} إلى القطب وتنتزع منه زوجا من الإلكترونات وتحول إلى ذرات معدنية تترسب على قطب النحاس وتستمر هذه العملية مادام سيل الإلكترونات يتدفق عبر الدارة الخارجية من قطب الزنك إلى قطب النحاس وبعد فترة بسيطة سيصبح المحلول المحيط بقطب النحاس مشحونا سلبا بسبب زيادة تركيز أيونات SO_4^{--} مما يمنع المزيد من أيونات Cu^{++} من التوجه نحو قطب النحاس ويصعب ترسب المزيد من النحاس . إذن بالمحصلة سوف تتوقف الخلية عن العمل ، لذلك فإن القنطرة الملحية التي هي عبارة عن أنبوبة ضيقة مملوءة بمحلول كهروليتي مثل KNO_3 أو KCl في وسط جيلاتيني (يعمل على إبطاء حركتها) تغمس في نصفي الخلية المفصولين، وهكذا فهي تؤمن التعادل الكهربائي بإرسال بعض من أيونات موجبة إلى قطب النحاس لتعادلها وبعض من أيونات سالبة نحو قطب الزنك لتأمين جو التعادل الكهربائي مما يسمح هكذا بمتابعة تفاعلات الأقطاب وجريان التيار الكهربائي عبر الدارة الخارجية في الخلية . وهكذا إذا يوجد جريان مستمر للإلكترونات في دائرة الخلية الخارجية (سلك أو مقاومة أو مصباح) وجريان للأيونات في المحلول عبر القنطرة وذلك كله نتيجة تفاعلات الأكسدة التي تحدث عند المصعد (الزنك) وتفاعلات الاختزال التي تحدث عند المهبط (النحاس) .

10- كم فاراداي يلزم لاختزال مول واحد من كل مما يلي ليعطي الناتج المبين ؟



لاختزال 1 مول من النحاس يلزم 2 F



11- كم يبلغ عدد الإلكترونات الموافقة إلى 1 كولوم من الشحنة ؟ .

الحل :

$$1\text{F} = 96500\text{ C} = 1\text{ mol of } \text{e}^- = 6.023 \times 10^{23} \text{ e}^-$$

1

x

$$x = \frac{1 \times 6.023 \times 10^{23}}{96500} = 6.24 \times 10^{18} \text{ e}^-$$

واحد من الشحنات

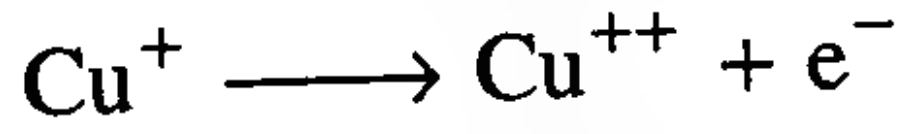
12- كم مولاً من الإلكترونات يتحرر عند أكسدة مول واحد من كل مما يلي

لاعطاء الناتج المبين ؟



الحل :

(آ) كل واحد مول من Cu تحرر 1 مول من الإلكترونات أي F 1 عند تحولها :



(ب) يتحرر 4 مول من الإلكترونات : $\text{Pb} \longrightarrow \text{PbO}_2 + 4 e^-$

(ج) يتحرر 10 مول من الإلكترونات : $\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{ClO}_2^- + 10 e^-$

(د) يتحرر 2 مول من الإلكترونات : $\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2 e^-$

(هـ) يتحرر 8 مول من الإلكترونات : $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NO}_3^- + 8 e^-$

13- كم مولا من الإلكترونات تلزم لإنتاج ما يلي :

(آ) 10.0 cm^3 من غاز O_2 عند STP من محلول Na_2SO_4 المائي ؟

(ج) 10.0 gm من الألومنيوم من مصهور Al_2O_3 (في الكريوليت) ؟

(ج) 5.0 gm من Na من مصهور NaCl ؟

(د) 5.0 gm من Mg من مصهور MgCl_2 ؟

الحل :

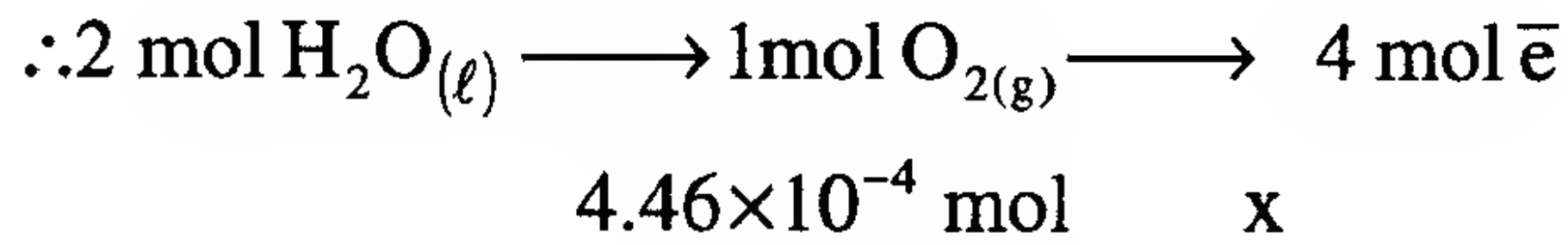
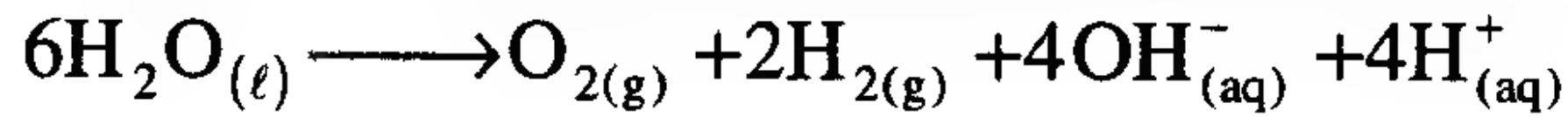
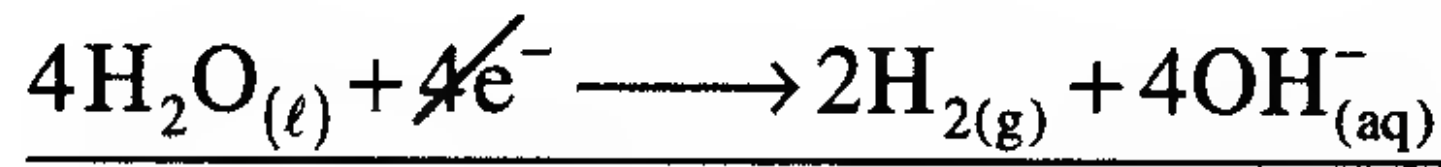
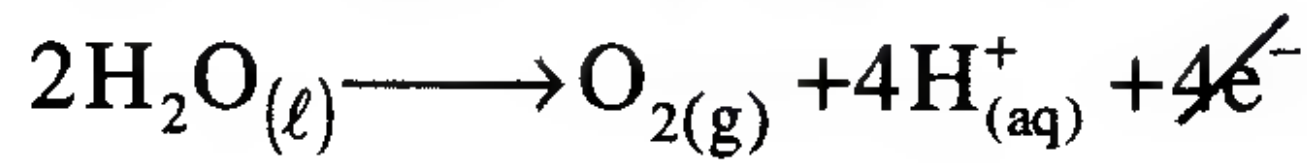
(آ) ينص قانون أفوجادرو على أن :

1 مول من أي غاز يشغل عند STP 22414 c.c

10 c.c

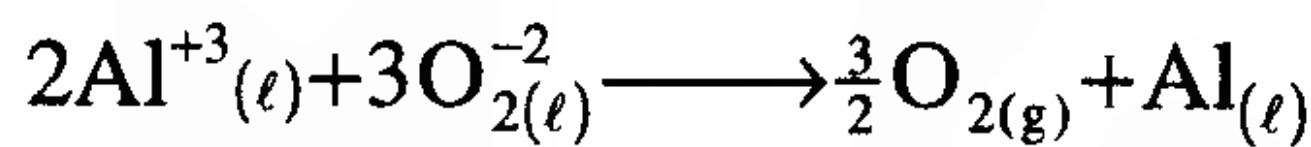
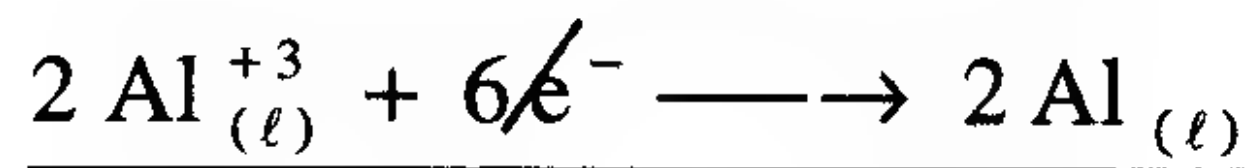
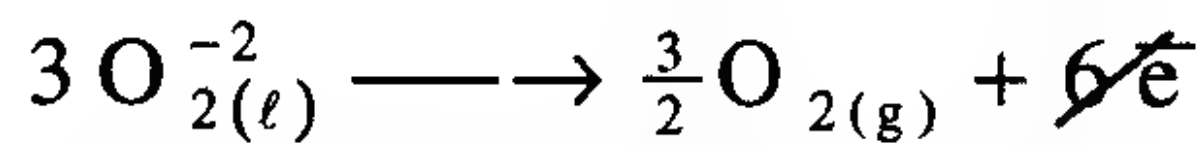
x مول

$$x = \frac{(10 \text{ cm}^3)(1 \text{ mol})}{(22414 \text{ cm}^3)} = 4.46 \times 10^{-4} \text{ mol O}_2$$



$$x = \frac{(4.46 \times 10^{-4} \text{ mol}) \times (4 \text{ mole}^-)}{1 \text{ mol}} = 1.78 \times 10^{-3} \text{ mol } \bar{\text{e}}$$

$$(10 \text{ gm}) \left(\frac{1 \text{ mol Al}}{27 \text{ gm}} \right) = 0.37 \text{ mol Al} \quad (\text{ب})$$

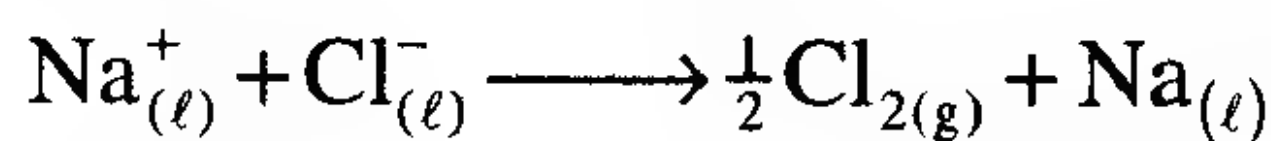
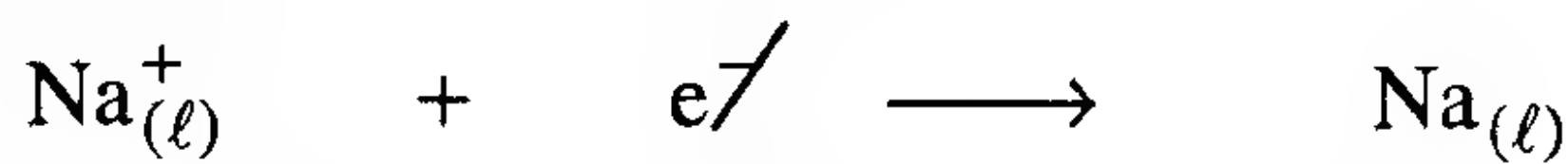
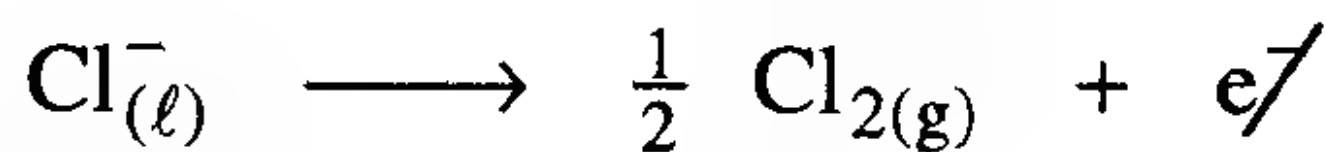


كل 2 mol من $\text{Al}_{(\ell)}$ يلزم لإنتاجها 6 mol $\bar{\text{e}}$

كل 0.37 mol \times

$$x = \frac{(6 \text{ mol } \bar{\text{e}})(0.37 \text{ mol})}{(2 \text{ mol})} = 1.11 \text{ mol } \bar{\text{e}}$$

$$(5.0 \text{ gm}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{23 \text{ gm}} \right) = 0.217 \text{ mol} \quad (\rightarrow)$$

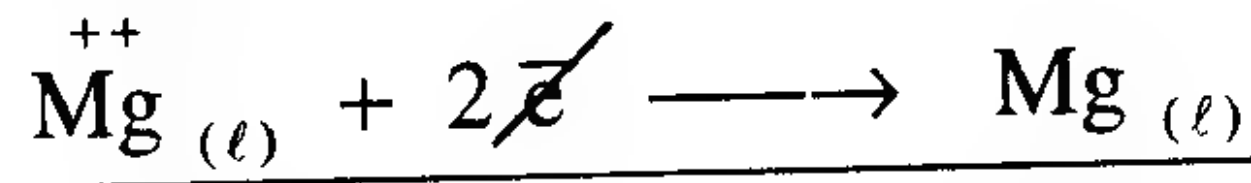
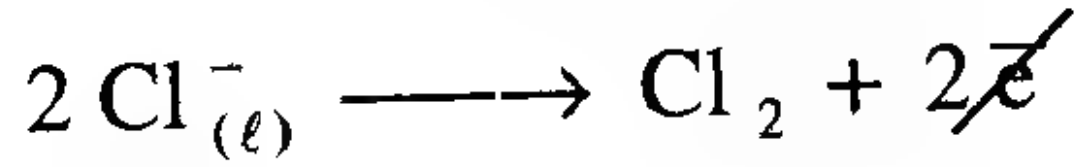


كل 1.0 mol من Na يلزم لإنتاجها 1 mol $\bar{\text{e}}$

كل 0.217 mol من Na يلزم لإنتاجها x

$$x = \frac{(1 \text{ mol } e^-)(0.217 \text{ mol})}{(1 \text{ mol})} = 0.217 \text{ mol } e^-$$

$$(5.0 \text{ gm}) \left(\frac{1 \text{ mol}}{24.31 \text{ gm}} \right) = 0.206 \text{ mol} \quad (\text{د})$$



كل 1.0 mol من Mg يلزم لإنتاجها 2 mole⁻

كل 0.206 mol من Mg يلزم لإنتاجها x

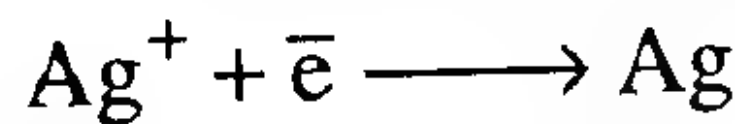
$$x = \frac{(2 \text{ mol } e^-)(0.206 \text{ mol})}{1 \text{ mol}} = 0.411 \text{ mol } e^-$$

14- كم عدد جرامات الفضة التي يمكن طلاؤها على صينية بالتحليل الكهربائي من محلول يحتوي على Ag^+ ولمدة ثماني ساعات بتيار شدته 8.46 A ؟ ما المساحة التي ستغطيها الفضة مفترضا أن كثافة الفضة (10.50 gm/cm^3) ، وأن سماكة طبقة الفضة تساوي (0.00254 cm) ؟

الحل :

$$(8.46 \text{ A})(8 \text{ h})(3600 \text{ sec}) = 243648 \text{ C}$$

$$(243648 \text{ C}) \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right) = 2.53 \text{ F}$$



إن يلزم 1 F (أي 1 mol e⁻) لترسيب 1 mol من Ag

x

2.53 F

$$x = \frac{(1 \text{ mol Ag})(2.53 \text{ F})}{1 \text{ F}} = 2.53 \text{ mol Ag}$$

$$(2.53 \text{ mol Ag}) \left(\frac{107.9 \text{ gm}}{1 \text{ mol Ag}} \right) = 272.47 \text{ gm} \quad \text{وزن الفضة المترسبة}$$

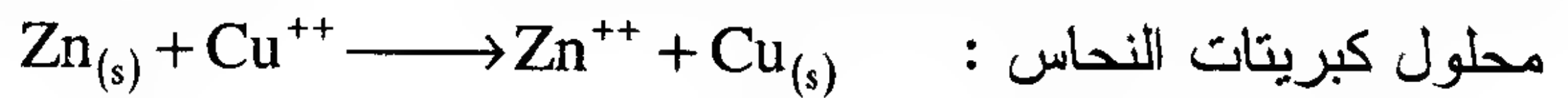
$$d = \frac{m}{V} \Rightarrow V = \frac{m}{d}$$

$$V = \frac{(272.47 \text{ gm})}{(10.50 \text{ g/cm}^3)} = 25.95 \text{ cm}^3 \quad \text{حجم الفضة المترسبة}$$

$$\frac{(25.95 \text{ cm}^3)}{(0.00254 \text{ cm})} = 10216.3 \text{ cm}^2 = 1.02 \times 10^4 \text{ cm}^2 \quad \text{المساحة المغطاة}$$

$$= 1.02 \text{ m}^2$$

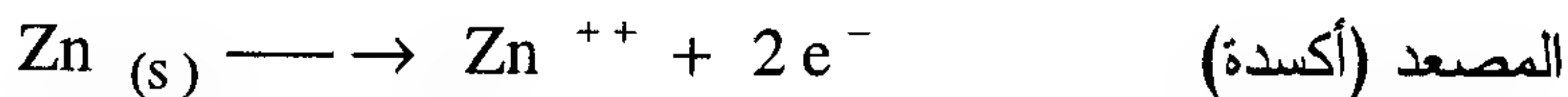
15- يحدث التفاعل التالي تلقائيا عندما نغمس قضيبا من معدن الزنك في

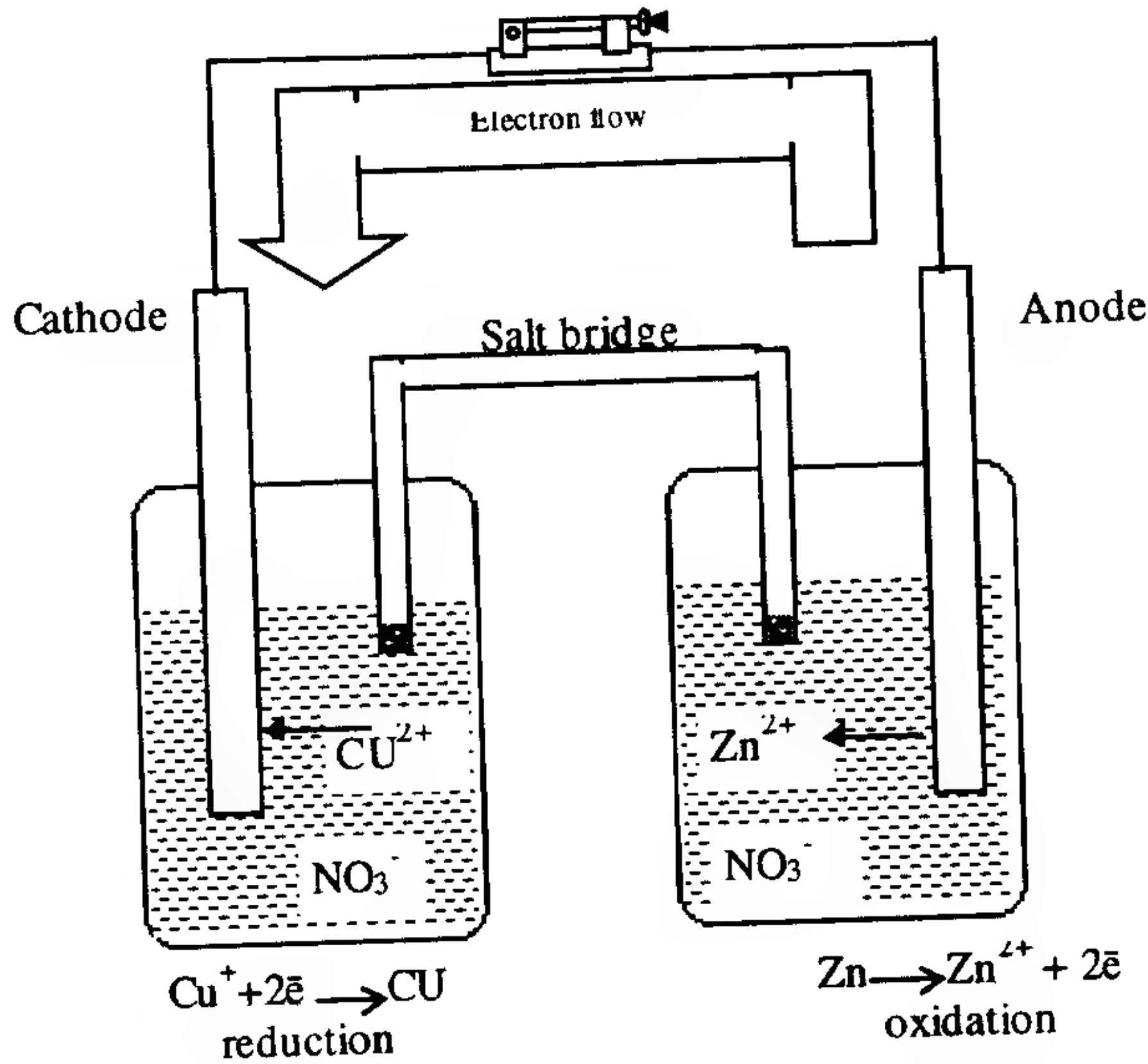
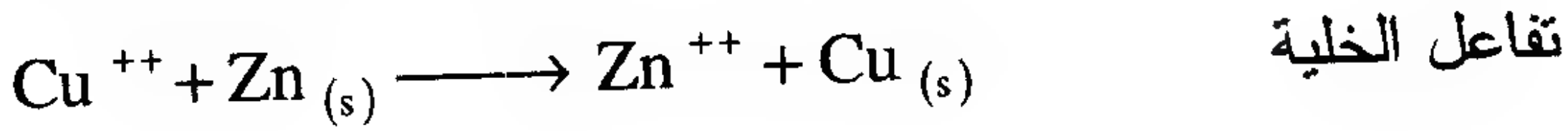
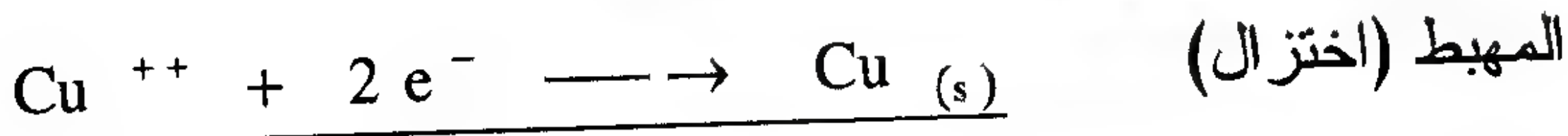


صف خلية جلفانية تستفيد من ميزة هذا التفاعل . ماهي تفاعلات نصفي الخلية وبين المهبط والمصعد ونوع الشحنة على كل منها ؟ ووضح جهة جريان الأيونات وجهة جريان الإلكترونات .

الحل :

لبناء هذه الخلية يجب أن نفكر في تفاعلات نصف الخلية . الأول يجب أن يحوي قطب الزنك المغموس في محلول يحوي أيونات الزنك Zn^{++} (نترات الزنك $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ أو كبريتات الزنك ZnSO_4) أما الثاني فيجب أن يحوي قطب النحاس مغموسا في محلول أيونات النحاس Cu^{++} (مثلا $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ أو CuSO_4) ولنكتب تفاعلي نصف الخلية :



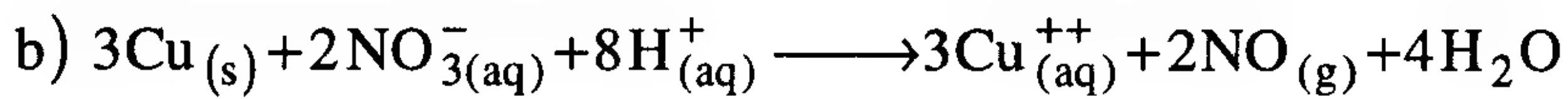
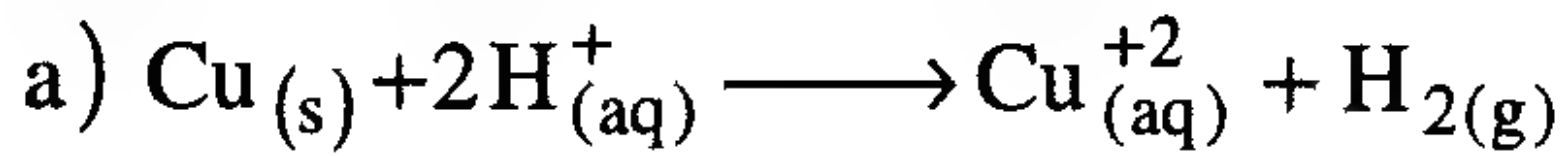


شكل (3-14) نموذج خلية

جلفانية (Zn/Cu)

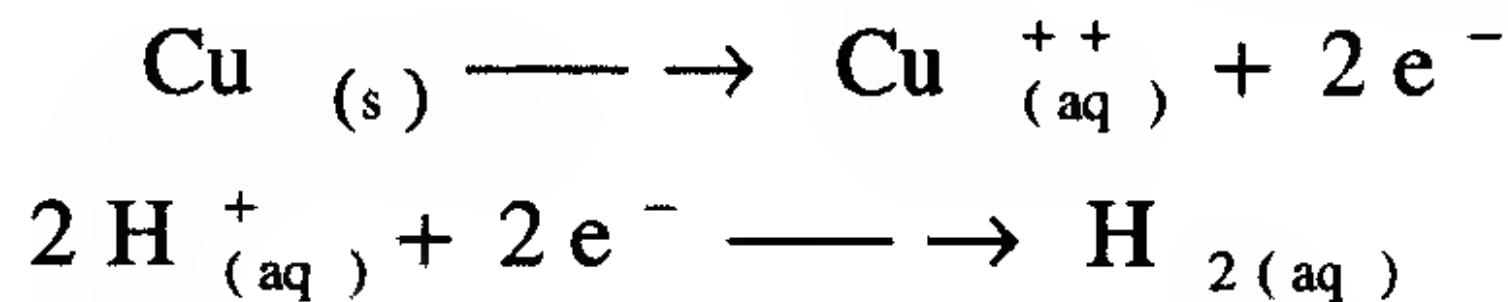
بما أن الزنك هو الذي تأكسد فإنه المصعد ولسوف يحمل شحنة سالبة ، أما النحاس فهو المهبط ولسوف تكون شحنته موجبة . الانيونات (السالبة) في المحلول تتجه نحو المصعد لتعادل له لأنه أصبح محاطا بعدد كبير من Zn^{++} . أما الكاتيونات (الموجبة) فتتحرك نحو المهبط كي تعمله لأنه أصبح محاطا بعدد كبير من أيونات SO_4^{--} . شكل (3) : نموذج خلية جلفانية (Zn/Cu) تتدفق الإلكترونات عبر الدارة الخارجية للخلية من القطب السالب (المصعد) إلى القطب الموجب (المهبط) .

16- حدد فيما إذا كان التفاعل التالي تلقائياً أم لا وفق الاتجاه المكتوب ، وإذا لم يكونا كذلك ، أعط الاتجاه التلقائي .



الحل :

(a) إن تفاعلي نصف الخلية هما :



نجد هنا أن H^{+} يختزل و Cu يتأكسد ، لذلك يكون :

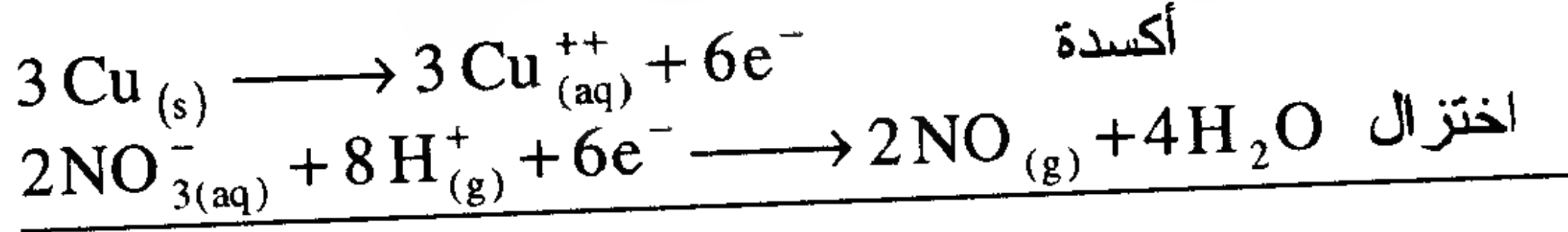
$$\begin{aligned}E^{\circ} &= E_{\text{red}}^{\circ} - E_{\text{oxd}}^{\circ} = E_{\text{H}^{+}}^{\circ} - E_{\text{Cu}^{++}}^{\circ} \\ &= (0.00 \text{ V}) - (0.34 \text{ V}) = -0.34 \text{ V}\end{aligned}$$

إن فرق جهد الخلية سالب ولذلك فالتفاعل (a) غير تلقائي وفق الاتجاه المكتوب ويكون التفاعل تلقائياً وفق الاتجاه :

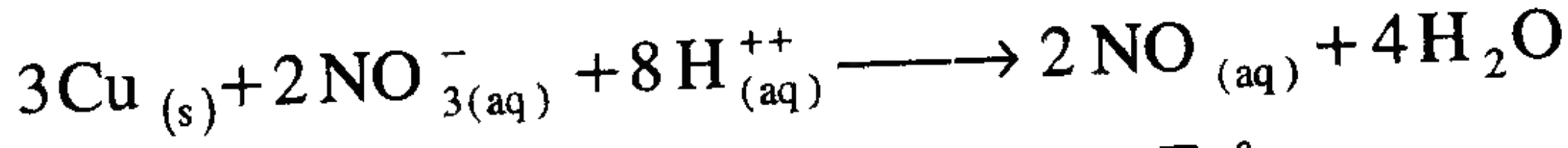


ملحوظة : لعلك لاحظت أن النحاس لا يذوب في حمض HCl (جهد الخلية سالب) ولأن العامل المؤكسد هو H^{+} فقط :

(b) إن نصفي تفاعل الخلية هما :



تفاعل الخلية



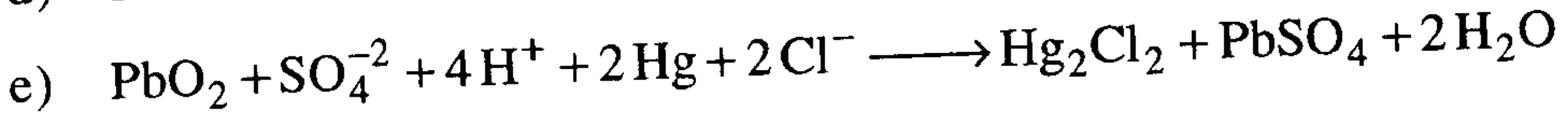
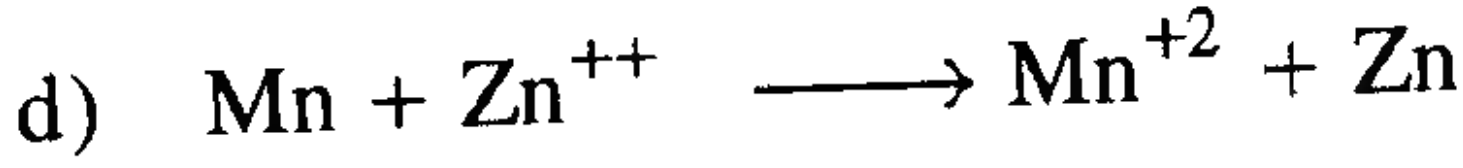
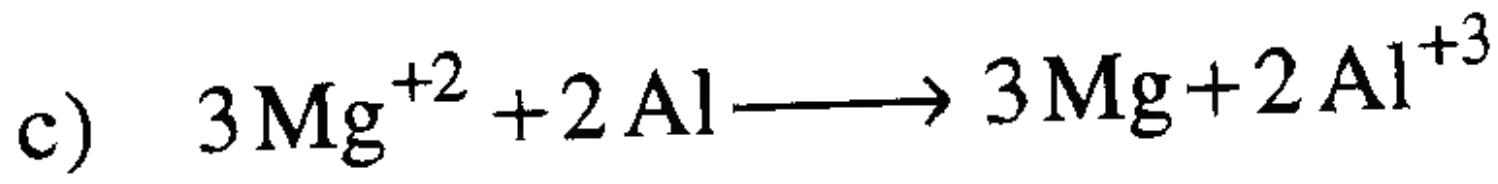
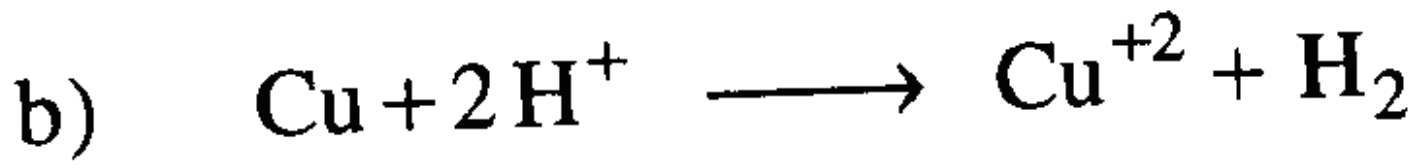
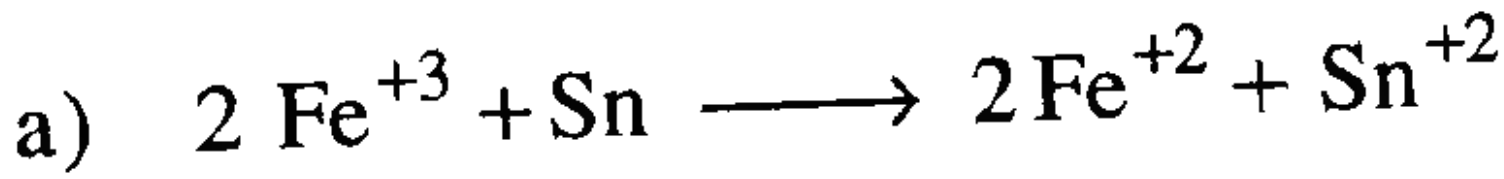
$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oxd}} = E^{\circ}_{\text{NO}_3^{-}} - E^{\circ}_{\text{Cu}^{++}}$$

$$E^{\circ} = (0.96 \text{ V}) - (0.34 \text{ V}) = 0.62 \text{ V}$$

بما أن جهد الخلية موجب فالتفاعل تلقائي وفق الاتجاه المكتوب .

ملحوظة: إن النحاس يذوب فعلا (يتفاعل) مع حمض النيتريك الذي يحوي أيونات NO_3^{-} كعامل مؤكسد .

17- حدد بدون حساب E° ما إذا كانت التفاعلات التالية تحدث تلقائيا :



الحل :

تستند هذه المناقشة إلى أنه في جدول السلسلة الكهروكيميائية رتبت أنصاف التفاعلات بحسب قوتها الاختزالية ، فالمادة الأكثر اختزالا هي ذات الجهد الموجب الأكبر والأقل تأتي بعدها وهكذا . فإذا كان نصف تفاعل في خلية ما هو الأعلى في الترتيب فإنه سيعاني اختزالا حتما بينما نصف التفاعل الآخر فإنه سوف يجبر على أن يقوم بتفاعل أكسدة ، فإذا كان التفاعل المكتوب يتوافق مع ما ذكر أعلاه حيث قلنا إنه تلقائي وإن لم يتوافق قلنا إنه غير تلقائي .

(a) نلاحظ أن جهد اختزال ($\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}$) أعلى من جهد اختزال ($\text{Sn} / \text{Sn}^{+2}$) ولذلك فالأول يجب أن يختزل والثاني يجبر على التأكسد وهذا ينسجم مع التفاعل وفق ما هو مكتوب ولذلك فهو تلقائي .

(b) سبقت مناقشة هذا التفاعل في المثال (16) وتبين أنه غير تلقائي لأن E^0 كانت سالبة .

وبالمناقشة كما في الفقرة (a) نصل إلى النتائج التالية :

(c) غير تلقائي . (d) تلقائي . (e) تلقائي .

18- بين في كل زوج مما يلي ، أيهما العامل المؤكسد الأقوى .

(أ) ClO_3^- أو Cl_2 (ب) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ أو O_2

(جـ) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ أو MnO_4^- (د) Hg_2Cl_2 أو PbO_2

الحل :

إن أفضل مادة مؤكسدة هي تلك الموجودة على يسار السهمين وفي أعلى السلسلة الكهروكيميائية (انظر الجدول 1) ، وبما أن المادة التي تختزل تعد مؤكسدة لذلك فإن المادة التي لها جهد اختزال أكبر هي المؤكسد الأقوى .

(أ) ClO_3^- لها جهد اختزال أكبر من Cl_2 لذلك فالأولى هي العامل المؤكسد الأقوى .

(ب) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ أقوى من O_2 .

(جـ) MnO_4^- أقوى من $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

(د) PbO_2 أقوى من Hg_2Cl_2 .

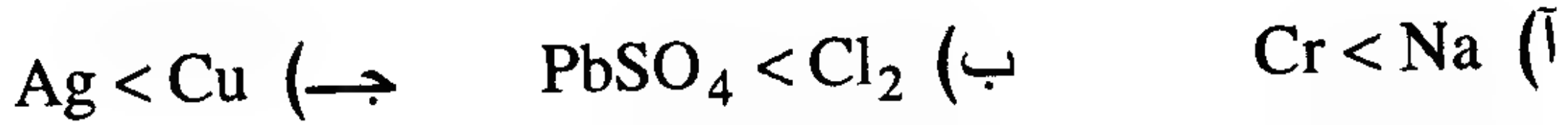
19- بين في كل زوج مما يلي أيهما العامل المختزل الأفضل .

(أ) Cr أو Na (ب) Cl_2 أو PbSO_4 (جـ) Cu أو Ag

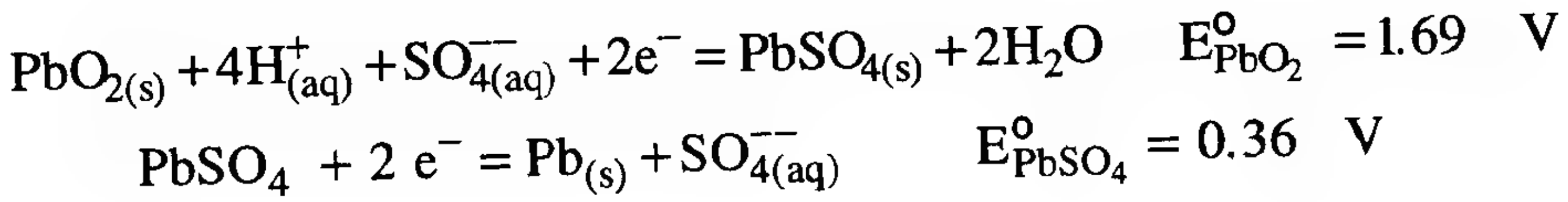


ج : سنشير بإشارة (<) أكبر للعامل الأقوى (الأفضل) .

إن العامل المختزل الأفضل أو الأقوى هو الذي يقع على يمين السهمين وفي أسفل الجدول في السلسلة الكهروكيميائية ، وإن المادة التي تتأكسد هي عامل مختزل :



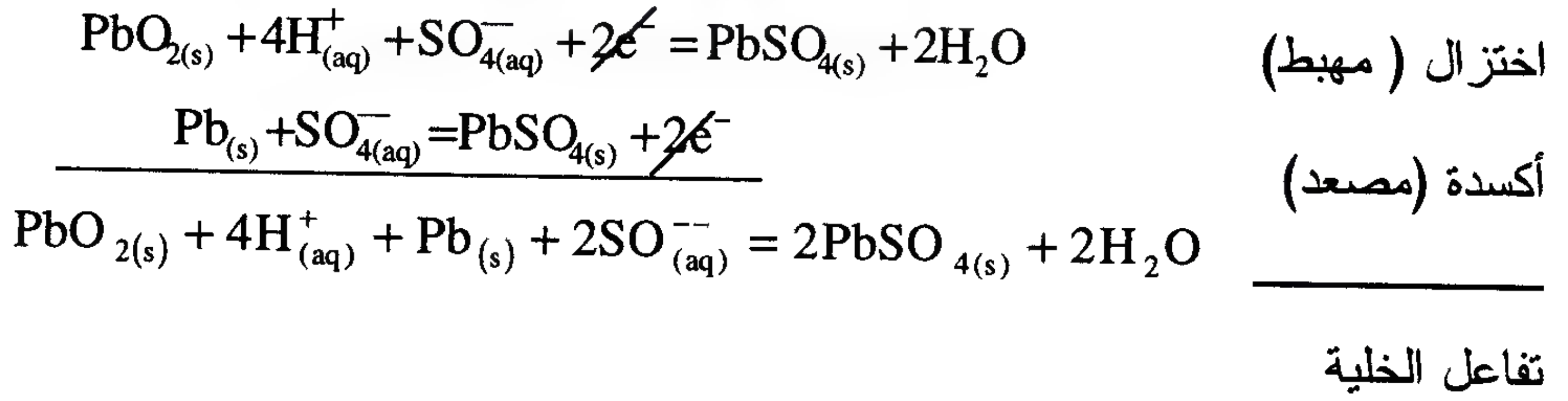
20- بنيت خلية جلفانية باستخدام قطب مصنوع من الرصاص وأكسيد الرصاص (PbO_2) مغموس في حمض الكبريتيك كمحلول كهربائتي ، إن تفاعل وجهد نصف الخلية هو :



ماهو تفاعل الخلية ؟ وما قيمة فرق الجهد القياسي ؟

الحل :

إن تفاعل نصف الخلية ذو جهد الاختزال الأكبر (الأكثر إيجابا) يعاني اختزالا، والنصف ذو جهد الاختزال الأقل يجبر على التأكسد ، وهذا يعني أن نصف التفاعل الأول المعطى سوف يجري كتفاعل اختزال بينما التفاعل الثاني سيجبر على تغيير اتجاهه إلى تفاعل أكسدة (أي لابد وأن ينعكس التفاعل) وستكون تفاعلات الخلية هي :



إن هذا التفاعل هو الذي يحدث في المدخرات الرصاصية (النضائد) أو بطارية السيارة المعروفة . يمكن حساب فرق الجهد في الخلية كما يلي :

$$\begin{aligned} E^{\circ}_{\text{cell}} &= E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oxd}} = E^{\circ}_{\text{PbO}_2} - E^{\circ}_{\text{PbSO}_4} \\ &= (1.69 \text{ V}) - (-0.36 \text{ V}) = 2.05 \text{ V} \end{aligned}$$

وهكذا فإن كل خلية تقدم لنا فرق جهد (2.05 V) وفي بطارية السيارة تكرر هذه الخلية ست مرات ليصبح فرق الجهد الكلي حوالي (12V) ، وفي السيارات الكبيرة (نقل) يلزم بطاريات بجهد 24 V ولذلك تكرر الخلية 12 مرة .

21- محلول كلور الصوديوم المستقر (غير المقلب) حل كهربائياً لمدة 25 دقيقة ، ثم تمت معايرته بواسطة (0.250 M HCl) ، وقد تطلبت المعايرة 15.50 cm³ من الحمض ، فما هي شدة التيار أثناء التحليل ؟

الحل :

عند نقطة التعادل (1.0 M) من HCl يتفاعل مع (1.0 M) من NaOH

$$\begin{array}{ccc} 0.250 \text{ M HCl} & \rightarrow & 1000 \text{ cm}^3 \\ x & & 15.50 \text{ cm}^3 \end{array}$$

$$x = \frac{(0.250)(15.50)}{1000} = 3.875 \times 10^{-3} \text{ mol HCl} \quad \text{عدد مولات HCl}$$

عند التعادل يتساوى عدد مولات HCl مع عدد مولات NaOH

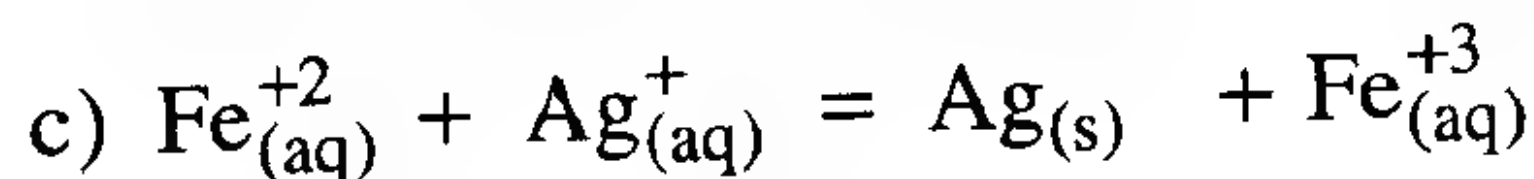
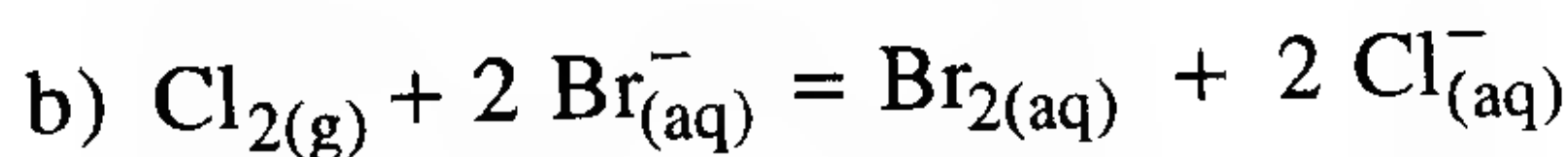
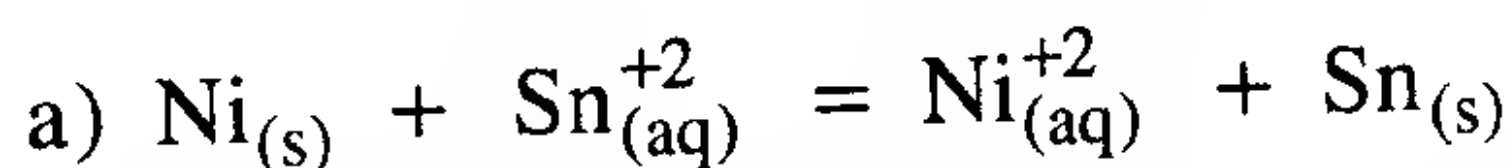


∴ لاختزال 1 مول من Na⁺ إلى Na_(l) يلزم (1 mole⁻) أو 96500 C

$$x = \frac{(96500 \text{ C})(3.875 \times 10^{-3} \text{ mol})}{1 \text{ mol}} = 373.89 \text{ C}$$

$$I = \frac{Q}{t} = \frac{(373.89 \text{ C})}{(25)(60 \text{ sec})} = 0.249 \text{ C/sec} = 0.249 \text{ A}$$

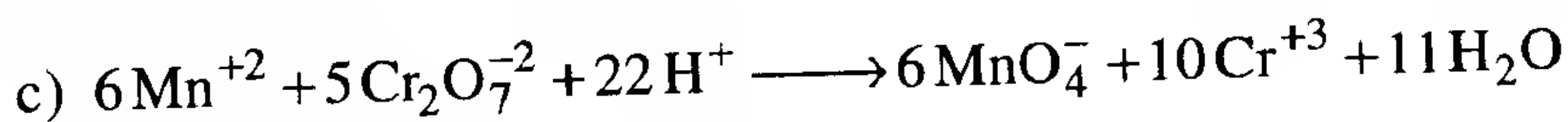
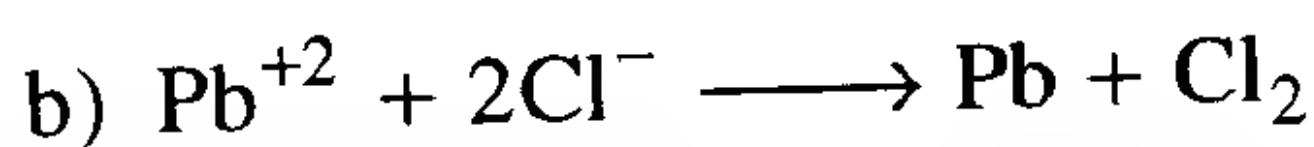
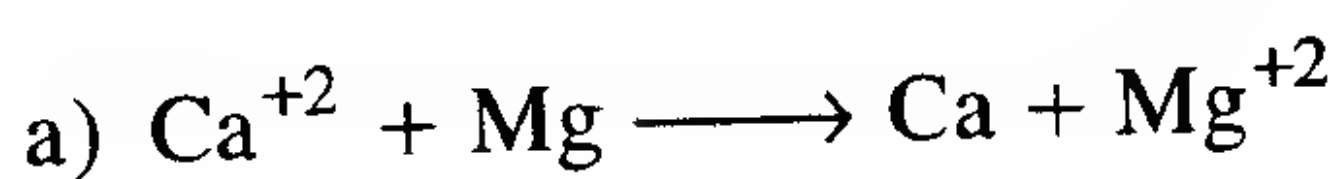
22- اكتب ثوابت الاتزان للتفاعلات التالية :



a) $K_c = \frac{[\text{Ni}^{+2}]}{[\text{Sn}^{+2}]}$ b) $K_c = \frac{[\text{Cl}^{-}]^2 [\text{Br}_2]}{[\text{Br}^{-}]^2 \cdot P_{\text{Cl}_2}}$: ج

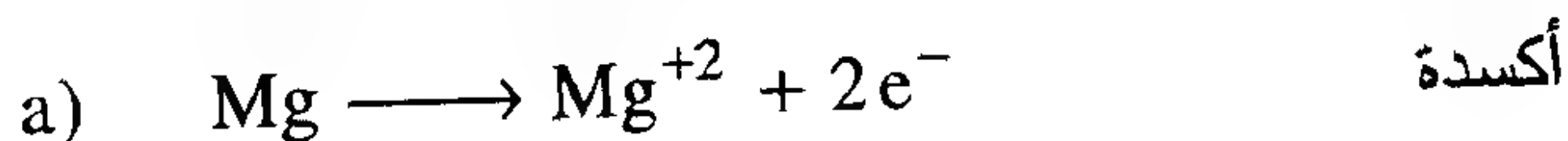
c) $K_c = \frac{[\text{Fe}^{+3}]}{[\text{Fe}^{+2}][\text{Ag}^{+}]}$

23- احسب ΔG_{298}^0 بالكيلو جول للتفاعلات التالية :



الحل :

نحسب ΔG_{298}^0 من العلاقة : $\Delta G_{298}^0 = -nFE^0$ ولذلك يلزمنا حساب جهد الخلية القياسي E^0 وعدد الإلكترونات المتبادلة (n) في التفاعل .





$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oxd}} = (-2.76) - (-2.38) = -0.38 \text{ V}$$

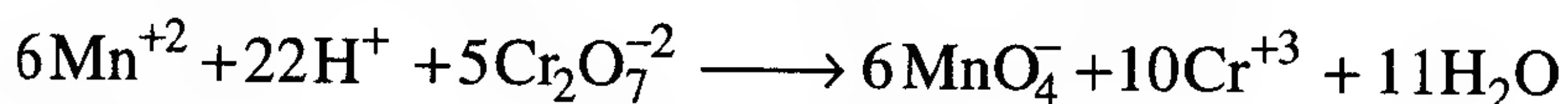
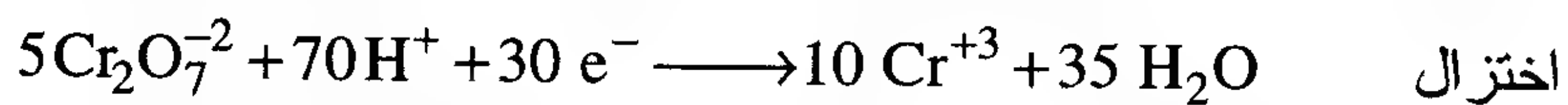
$$\Delta G^{\circ}_{298} = -(2)(96500 \text{ C})(-0.38 \text{ V})$$

$$= 73340 \text{ J} \quad = 73.34 \text{ KJ}$$



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oxd}} = (-0.13) - (1.36) = -1.49 \text{ V}$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ} = (2)(96500)(-1.49) = -287570 \text{ J} \approx 288 \text{ KJ}$$



$$E^{\circ}_{\text{cell}} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{oxd}} = (1.33) - (-1.49) = -0.16 \text{ V}$$

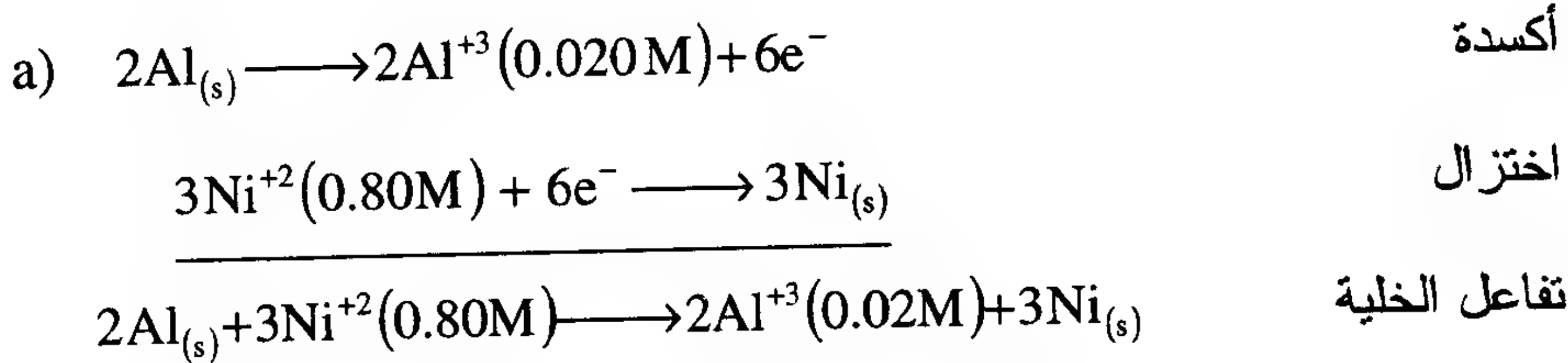
$$\Delta G^{\circ}_{298} = -nFE^{\circ} = -(30)(96500)(-0.16) = 463200 \text{ J} \approx 463.20 \text{ KJ}$$

24- احسب E° و E و ΔG (بالكيلو جول) لتفاعلات الخلايا التالية (غير موزونة)



الحل :

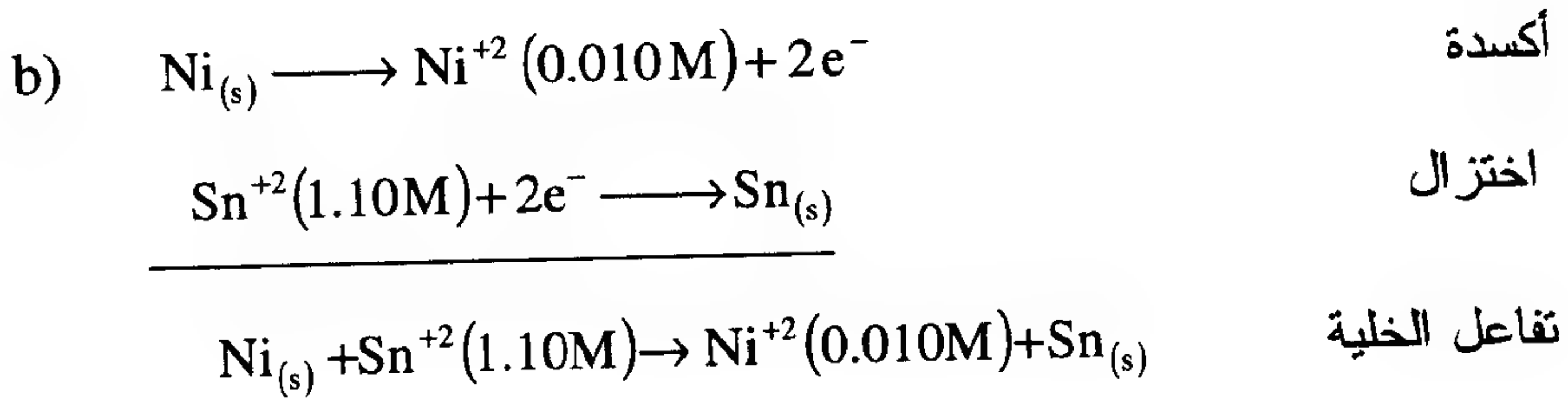
نحسب E° لتفاعل كل خلية ثم نحسب E من معادلة ترنست آخذين في الحسبان تراكيز المواد ومن ثم نحسب ΔG من العلاقة : $(\Delta G = -n F E)$.



$$E^\circ = E^\circ_{red} - E^\circ_{oxd} = (-0.25) - (-1.67) = 1.42 V$$

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[0.02]^2}{[0.80]^3} = 1.42 + 0.031 = 1.451 V$$

$$\Delta G = -nFE = -(6)(96500)(1.451) = -840129 J \approx -840.13 KJ$$

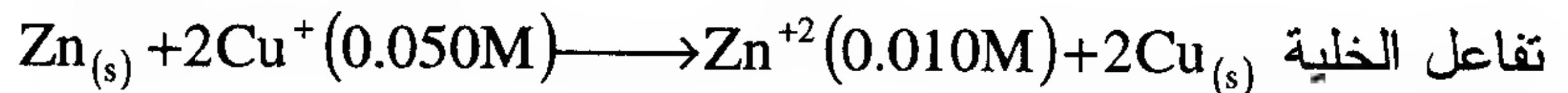
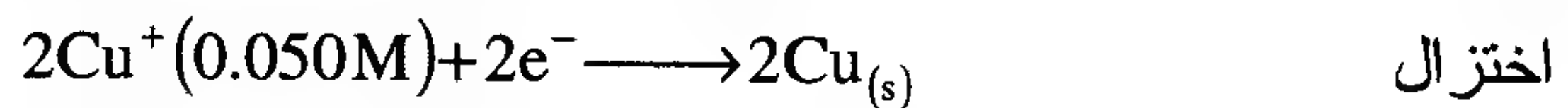
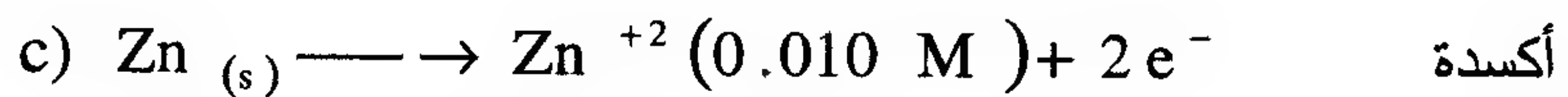


$$E^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} - E_{\text{oxd}}^{\circ} = (-0.14) - (0.25) = 0.11 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \left[\frac{[\text{Ni}^{+2}]}{[\text{Sn}^{+2}]} \right] = 0.11 - \frac{0.0592}{2} \log \left(\frac{0.010}{1.10} \right)$$

$$E = 0.11 + 0.06 = 0.17 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE = -(2)(96500)(0.17) = -32810 \text{ J} \approx -32.81 \text{ KJ}$$



$$E^{\circ} = E_{\text{red}}^{\circ} - E_{\text{oxd}}^{\circ} = (0.52) - (-0.76) = 1.28 \text{ V}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+}]^2} = 1.28 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.010)}{(0.05)^2}$$

$$E = 1.28 - 0.018 = 1.26 \text{ V}$$

$$\Delta G = -nFE = -(2)(96500)(1.26) = -243180 \text{ J} \approx -243.18 \text{ KJ}$$

25- قام طالب بقياس تركيز أيونات Cu^{+2} في عدد كبير من عينات الماء حيث كان تركيز هذه الأيونات صغيرا جدا. جهز لذلك قطبا من الفضة وغمسه في

محلول نترات الفضة (1.00M AgNO₃) ثم وصل نصف الخلية هذا عبر جسر ملحي مع نصف الخلية الثاني المؤلف من قطب نحاس مغموس في إحدى عينات الماء وقاس فرق الجهد فكان (0.062 V) عندما كان النحاس هو المصعد . ما تركيز النحاس في هذه العينة ؟ .

الحل :

نحتاج لحساب E_{cell}° أولا ومن ثم باستخدام معادلة نرنست نستطيع حساب التراكيز من علاقة K_c ، وبما أن النحاس هو المصعد فهو يتأكسد ويعني ذلك أن الفضة تختزل . أي :



$$E_{cell} = E_{cell}^{\circ} - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^2}$$

$$E_{cell}^{\circ} = E_{Ag^{+}}^{\circ} - E_{Cu^{+2}}^{\circ} = 0.80 V - 0.34 V = 0.46 V$$

$$\therefore 0.62 V = 0.46 V - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^2}$$

وبحل هذه المعادلة نجد :

$$\log \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^2} = -5.4 \quad \Rightarrow \quad \frac{[Cu^{+2}]}{[Ag^{+}]^2} = 4 \times 10^{-6}$$

وبما أن تركيز Ag^{+} هو (1.00 M) لذلك نجد أن :
 $[Cu^{+2}] = 4 \times 10^{-6} M$

ملحوظة : يمكن بسهولة كبيرة استخدام مثل هذا الجهاز في قياس تركيز النحاس في عدد كبير من عينات الماء وبالطبع هي طريقة سهلة ورخيصة وسريعة جدا ونتائجها دقيقة .

26 - احسب جهد خلية تركيز مكونة من زوج من أقطاب الحديد المغموسة في محلولين أحدهما يحتوي على $(0.001 \text{ M Fe}^{+2})$ والثاني $(0.001 \text{ M Fe}^{+2})$

$$E = -\frac{0.0592}{n} \log \frac{[M^{+n}]_{\text{dill.}}}{[M^{+n}]_{\text{conce}}}$$
$$E = -\frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.001)}{(0.10)} = 0.06 \text{ V}$$

مسائل غير محلولة في الكيمياء الكهربائية

1- كم جراما من النحاس يترسب على مهبط في خلية كهروكيميائية، إذا مر في محلولها (كبريتات النحاس) تيار شدته (2.0 A) لمدة 20 دقيقة ؟

ج : 0.781 جرام نحاس .

2- يعد الطلاء بالكهرباء تطبيقا مهما للعمليات الكهروكيميائية . كم دقيقة يلزم لترسيب (0.500 gm) من النيكل على جسم معدني مغموس بداخل الخلية باستخدام تيار شدته (3.00 A) (يختزل النيكل من +2) ؟

ج : 9.11 دقيقة .

3- كم مولا من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) تنتج عند المهبط خلال عملية تحليل الماء كهربائيا باستخدام تيار شدته (4.00 A) لمدة (200 sec) . إن تفاعل المهبط هو :



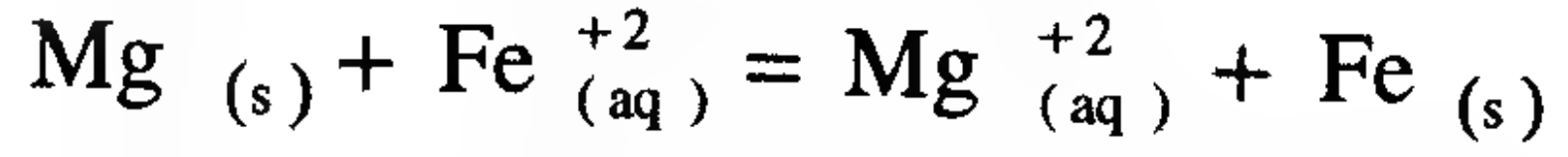
ج : 8.29×10^{-3} مول من (OH^-) .

4- (أ) كم دقيقة يلزم لترسيب (3.00 gm) من الذهب من محلول كلوريد الذهب AuCl_3 باستخدام تيار شدته (10.0 A) ؟

ب) ما شدة التيار الذي يرسب نفس الكمية السابقة من الذهب من محلول AuCl_3 إذا مر لمدة 20 دقيقة ؟

ج : (أ) 7.35 min. (ب) 3.67 A

5- في الخلية الجلفانية التالية يتم التفاعل بشكل تلقائي .



ويساوي جهدا القياسي (1.96 V) ، ويساوي الجهد القياسي لاختزال

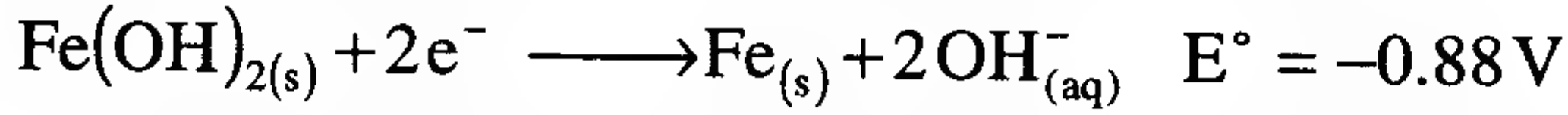


احسب جهد الاختزال القياسي للمغنسيوم .

ج : - 2.37 V

6- اكتب تفاعل الخلية الجلفانية واحسب جهدا القياسي باستخدام نصفي

التفاعلين التاليين :

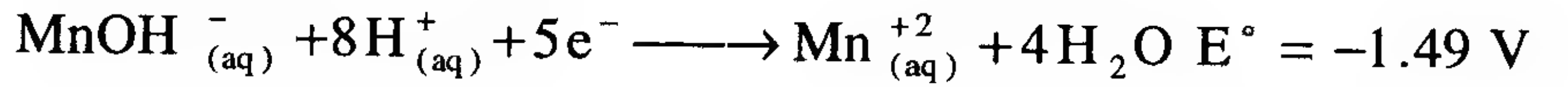
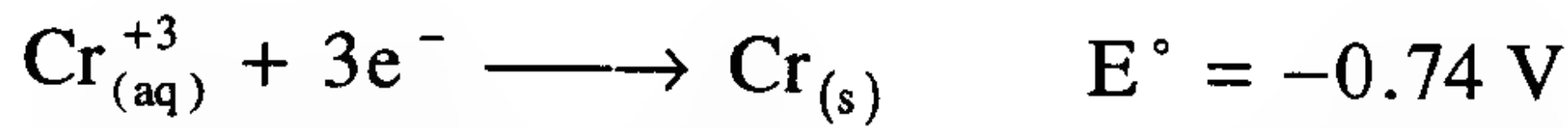


ملحوظة : إن هذه الخلية هي خلية Edison وهي قابلة للشحن وخرن الطاقة.

ج : 0 1.37 V

7- ما تفاعل الخلية التي تستخدم نصفي التفاعلين التاليين؟ وما هو جهدا القياسي

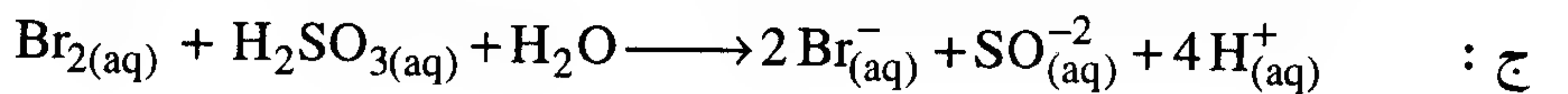
؟



ج : 2.23 V .

8- استخدم جدول جهود الاختزال القياسية لأنصاف التفاعلات لكي تحدد التفاعل

التلقائي عندما نمزج : Br^{-} , SO_4^{-2} , H_2SO_3 , Br_2 في محلول حامضي .



VIII

تم الرفع من طرف موقع exophy :
www.exophy.blogspot.com

*
*

دليل المصطلحات العلمية

إنجليزي	عربي
A	
Absissa	إحداثي أفقي — المحور السيني
Absolute	مطلق
Absorb	يمتص
Absorption	امتصاص
Acetic Acid	حمض الخليك
Acid	حمض
Acid Strength	قوة الحمض
Action	فعل — تأثير
Activation energy	طاقة التنشيط
Actual	فعلي حقيقي
Actual yeild	الناتج الفعلي
Add	يضيف — يجمع
Adsorption	امتزاز
Agent	عامل
Alkali	قلوي
Alkali Metals	فلزات الألقلاء
Alloy	سبيكة
Alum	حجر الشب (الشبه)
Anhydrous	لا مائي
Anions	أنيونات (شقوق حمضية)
Anode	مصعد
Approximate	تقريبي — بالتقريب
Aqua Regia	الماء الملكي
Aqueous	مائي

تابع المصطلحات

إنجليزي

عربي

A

Aqueous Layer	الطبقة المائية
Aqueous Solution	المحلول المائي
Atmospheric pressure	الضغط الجوي
Atom	ذرة
Atomic number	العدد الذري
Atomic weight	الوزن الذري
Attract	يجذب
Available	متوفر (موجود)
Average	متوسط

B

Buffer Solution	محلول منظم
Bond	رابطة
Bent	منحن
Balanced Equation	معادلة موزونة
Basic	قاعدي — أساسي
Basic Compounds	مركبات قاعدية
Basic Radical	شق قاعدي
Basic Solution	محلول قاعدي
Battery	بطارية كهربائية
Bivalent	ثنائي التكافؤ
Boiling Point	درجة الغليان
Bond	رابطة — آصرة
Brass	النحاس الأصفر
Burette	سحاحة

إنجليزي	عربي
Burner	موقد — مصباح
Calibration	تدريج المقياس — معايرة
Capacity	سعة
Cathode	تهبط
Cathode	كاثود — مهبط
Cathode rays	أشعة مهبطية
Cations	كاتيونات
Caustic Soda	الصودا الكاوية — هيدروكسيد الصوديوم
Characoal	فحم نباتي
Charge	شحنة
Chemical Analysis	تحليل كيميائي
Chemical Change	تغير كيميائي
Chemical Energy	طاقة كيميائية
Chemical Equation	معادلة كيميائية
Chemical Euqilibrium	اتزان كيميائي
Chemical Formula	الصيغة الكيميائية
Chemical Kinetics	الكيمياء الحركية
Chemical Properties	خواص كيميائية
Chemical Reaction	تفاعل كيميائي
Chemicals	مواد كيميائية
Classification	تصنيف — ترتيب
Codensation	تكثيف
Cold	بارد — برودة — زكام

Collision theory	نظرية التصادم
Colloid	غروي
Colourless	عديم اللون — لا لون له
Combustion	احتراق
Common	عمومي — مشترك — شائع
Common Ion Effect	فعل الأيون المشترك
Complex	متراكب — معقد
Complex Compounds	متراكبات
Component	مركبة مكونة
Composition	تركيب
Concentrated Acid	حمض مركز
Concentration	تركيز
Conductivity	التوصيل
Constituent	مكون
Consumption	استهلاك
Contaminate	يلوث — يلطخ
Contamination	تلوث
Coordinate bond	رابطة تناسقية
Corrosion	التآكل
Covalent bond	رابطة تساهمية
Crystal	بلورة
Crystalline	بلوري الشكل
Crystallization	عملية البلورة
Current	تيار

إنجليزي	عربي
Curve	منحنى
Decomposition	تحلل – تفكك
Dehydration	فقد ماء التبلور
Deionized Water	ماء مقطر بطريقة التبادل الأيوني
Density	كثافة
Density	كثافة
Deposition	ترسيب
Dibasic	ثنائي القاعدية
Diffuse	ينتشر
Diffusion	انتشار (نفاذ)
Diffusion	انتشار
Dilute	مخفف
Discharge	يفرغ – يصرف
Displacement	إزاحة – نقل
Dissociation	تفكك
Dissociation Constant	ثابت التفكك
Dissociation Energy	طاقة تفكك
Dissolve	يذيب
Distil	يقطر
Distillation	تقطير
Distilled Water	ماء مقطر
Divalent	ثنائي التكافؤ
Drop	قطرة

إنجليزي	عربي
D	
Dry	جاف
Dryness	الجفاف
Dynamic	ديناميكي
Dynamic Equilibrium	اتزان ديناميكي
E	
Effect	تأثير — مفعول
Efficiency	كفاءة — قدرة — فاعلية
Electric Current	تيار كهربائي
Electrochemical	كهروكيميائي
Electrochemistry	الكيمياء الكهربائية
Electrode	مسرى
Electrode	قطب
Electrolysis Cells	خلايا التحليل الكهروكيميائي
Electrolyte	الكتروليت
Electrolytes Solution	محاليل كهربائية
Electronegative	سالب التكهرب
Electronic Configuration	التوزيع الإلكتروني
Electropositive	موجب التكهرب
Element	عنصر (فلز)
Element	عنصر
End – Point	نقطة النهاية
Endothermic	ماص للحرارة
Energy Sources	مصادر الطاقة
Equation	معادلة

إنجليزي	عربي
E	
Equilibrium	إتزان
Equivalent Point	نقطة التعادل
Equivalent Weight	وزن مكافئ
Evaporate	يتبخر — يحول إلى بخار
Evaporation	تبخير
Evolve	يخرج — يتصاعد
Evolved Gases	الغازات المتصاعدة
Excess	زيادة — إفراط
Excess Reagent	مادة زائدة
Exothermic	ناشر (طارد) للحرارة
Extraction	تلخيص — استخلاص
F	
Factor	عامل — معامل
Ferric Alum	الشب الحديدي
Flame	لهب
Formation	تكوين
Formula Weight	وزن الصيغة
Fractional Abondance	الوفرة الجزئية
Free	حر — طليق
Fusion	إنصهار
Fusion Temperature	درجة الإنصهار
G	
Galvanic Cell	خلية جلفانية
Gas	غاز

عربي	إنجليزي
G	
الثابت العام للغازات	Gas Constant
مخلوط غازي	Gaseous Mixture
هلامي – جيلاتيني	Gelatinous
ثلجي	Glacial
حمض الخليك الثلجي	Glacial Acetic Acid
جرام جزيئي	Gram Mole
تحليل قياس وزني	Gravimetric Analysis
H	
نصف الخلية	Half – Cell
هالوجينات	Halogens
عسر ماء	Hardness of Water
الحرارة	Heat
السعة الحرارية	Heat Capacity
حرارة الانصهار	Heat of Fusion
حرارة التصليد	Heat of Sublimation
حرارة التبخر	Heat of Vaporization
خليط غير متجانس	Heterogeneous Mixture
ذو ستة أضلاع وزوايا	Hexagonal
سداسي التكافؤ	Hexavalent
متجانس	Homogeneous
خليط متجانس	Homogeneous Mixture
رابطة هيدروجينية	Hydrogen Bond
هيدرات مائية	Hydrate
ملح مائي	Hydrated Salt

إنجليزي	عربي
H	
Hydrocarbons	هيدروكربونات
Hydrochloric Acid	حمض الهيدروكلوريك
Hydrolysis	التميؤ
Hydroxyl Group	مجموعة الهيدروكسيد
I	
Ideal Gas	غاز مثالي
Identify	يتعرف على — يكشف عن
Ignition	إيقاد — اشعال
Immerse	يغمر — يغمس
Immiscible	عديم الإمتزاج
Impurities	شوائب
Inaccurate	غير مضبوط — خاطئ
Incorrect	غير صحيح — خطأ
Indicator	دليل
Inert	خامل — ساكن
Inorganic	غير عضوي
Insoluble	لا يذوب
Integer	عدد صحيح
Interference	تداخل
Internal	داخلي
Introduction	مقدمة — تقديم
Involve	يحتوي — يتضمن
Ion	أيون
Ionic	أيوني

I

Ionic Bond

رابطة أيونية

Ionic Equation

معادلة أيونية

Ionic Equilibria

الإتزان الأيوني

Ionic Strength

القوة الأيونية

Ionizable

قابل للتأين

Ionization

تأين

Ionization Constant

ثابت تأين

Irreversilbe Reaction

تفاعل غير انعكاسي

Isotopes

النظائر

L

Latent

كامن

Latent Heat of Vaporization

الحرارة الكامنة

Law

قانون

Law of Chemical Equilirum

قانون الإتزان الكيميائي

Law of Conservation of
Energy

قانون بقاء الطاقة

Law of conservation of
mass

قانون بقاء المادة

Law of Conservation of
Mass

قانون بقاء الكتلة

Law of definite proportions

قانون النسب الثابتة

Law of Mass Action

قانون فعل الكتلة

Law of multipe proportion

قانون النسب المتضاعفة

Law of Reciproiod
Proportion

قانون النسب المتبادلة

Layer

طبقة

Lead

رصاص

إنجليزي	عربي
L	
Length	المطول
Length	طول
Lewis Structure	بنية لويس
Liberate	يحرر – يطلق
Liberation	تحرير – انبعاث
Lime Water	ماء الجير
Limestone	حجر جيرى
Limit	حد
Limiting	محدد
Limiting Reagent	الكاشف المحدد
Limiting veageut	مادة محددة
Linear	خطي
Liquid	سائل
M	
Macro Scale	نطاق واسع
Manual	يدوي – كتاب صغير يحمل في اليد
Mark	علامة – إشارة – تدرج
Mass	الكتلة
Mass Sprctrometer	مطياف الكتلة
Matter	المادة
Matter	مادة – جوهر
Maximum	نهاية عظمى
Mean	متوسط
Meaningless	لا معنى له – بلا معنى

Measure	يقيس — يعير — قياس — معيار
Measured Volume	حجم مقاس — حجم مكيل
Measurement	قياس
Metal Ion Indicator	دليل معايرة أيونات الفلز
Metallic	معدني — فلزي
Mineral Acids	الأحماض المعدنية
Minimum	نهاية صغرى
Miscible	يمتزج — قابل للامتزاج
Mixture	الخليط
Mixture	مخلوط
Moisture	رطوبة
Molal Concentration	تركيز مولالي
Molal Solution	محلول 1 مولال
Molality	درجة التركيز
Molar Concentration	تركيز مولاري
Molar heat capacity	السعة الحرارية المولية
Molar Solution	محلول 1 مولار
Molarity	درجة التركيز الجزيئية بالحجم للمحلول
Mole	مول (جزيئة غرامية)
Mole Fraction	الكسر الجزيئي
Molecular Formula	الصيغة الجزيئية
Molecule	جزيئة
Molecules	جزيئات
Natural Abundance	الوفرة الطبيعية

إنجليزي	عربي
N	
Negative	سالـب
Negative Charge	شحنة سالبة
Neutral	متعادل
Neutralization	عملية التعادل
Neutron	نـترون
Nomenclature	تسمية – وضع الأسم لشيء
Non – Electrolyte	غير الكتروليت
Nonpolar	غير قطبي
Normal	عادي – عياري
Normal Solution	محلول عياري
Normality	عيارية
Normality	العيارية
Numerator	البسط في الكسر
O	
Observation	مشاهدة
Order	نظام – ترتيب
Organic	عضوي
Organic Acid	حمض عضوي
Oxidation Number	عدد التأكسد
Oxidizing Agent	عامل مؤكسد
P	
Partial	جزئي
Partial Ionization	تأين جزئي
Partial Pressure	ضغط جزئي

Percentage Composition	التركيب المئوي
Periodic	دوري — متعاقب
Periodic Table	الجدول الدوري
Perparation	تحضير — تجهيز — مستحضر
PH	الرقم الهيدروجيني — الأس الهيدروجيني
PH Range	مدى الرقم الهيدروجيني
Physical Properties	صفات فيزيائية
Plot	يرسم — يخطط — رسم تخطيطي
Poison	سم
Poisonous	سام — قاتل
Polar	قطبي
Polarization	استقطاب
Pole	قطب
Polymorphic	متعدد الأشكال
Positive	موجب
Positive Charge	شحنة موجبة
Positive Pole	قطب موجب
Potential	جهد
Potential Difference	فرق جهد
Potentiometric Methods	طرق قياس الجهد
Practical Chemistry	كيمياء عملية
Precipitate	راسب
Precipitation	ترسيب
Precipitation Reaction	تفاعل ترسيب

إنجليزي	عربي
P	
Precise	محكم — مضبوط
Predict	يتنبأ — يتكهن
Presence	وجود — حضور
Pressure	ضغط
Primary Standard	مادة قياسية أولية
Principle	مبدأ — قاعدة
Probability	احتمال
Procedure	طريقة العمل — اجراءات
Properties	صفات — خواص
Proportional	يتناسب مع — متناسب
Proton	بروتون
Purification	تنقية
Pyramidal	هرمي
Q	
Quadratic Equation	معادلة تربيعية
Quadrivalent	رباعي التكافؤ
Qualitative	كيفي — وصفي
Qualitative Analysis	تحليل كيفي
Quantitative Analysis	تحليل كمي
Quantity	كمية — مقدار
Quarter	ربع
Quiz	اختبار قصير

Radiations	إشعاعات
Radical	شق
Radioactive	نشط إشعاعياً
Radioactivity	النشاط الإشعاعي
Range	مدى — مجال
Rare Earths	العناصر الأرضية النادرة
Rate	معدل
Rate Laws	قوانين السرعة
Rate of Diffusion	معدل الانتشار
Rate of Reaction	سرعة التفاعل
Raw Materials	مواد خام
Reactant	مادة متفاعلة
Reaction Mechanism	آلية التفاعل
Reactor	مفاعل
Reagent	كاشف
Redox Reaction	تفاعل تأكسد واختزال
Reducing Agent	عامل مختزل
Reduction	اختزال
References	مرجع — شاهد
Relative Density	كثافة نسبية
Relative error	خطأ نسبي
Reliable	يعتمد عليه — يوثق به
Replace	يحل محل — يستبدل

إنجليزي	عربي
R	
Replacement	تعويض — احلال — استبدال
Report	تقرير
Reprecipitate	يترسب ثانية
Residue	باق — متخلف
Resistant	مقاوم
Resonance	رنين
Result	نتيجة
Reversible	قابل للإنعكاس — إنعكاسي
Reversible Reaction	تفاعل إنعكاسي — إتران
Rust	صدأ
S	
Salt Bridge	جسر ملحي
Saturated	مشبع
Saturated Solution	محلول مشبع
Scale	تدرج — مقياس رسم
Second – order of Reaction	تفاعل من المرتبة الثانية
Sensitive	حساس
Sensitivity	حساسية
Separation	فصل
Solid	جامد — صلب
Solubility	الذوبانية
Solubility Product	حاصل الإذابة
Soluble	قابل للذوبان — يذوب
Solute	مذاب

Solution	محلول
Solvent	مذيب
Sparingly Soluble	شحيح الذوبان
Specific	نوعي – خاص
Specific Weight	الوزن النوعي
Specifications	مواصفات – شروط
Spectroscopy	علم التحليل الطيفي
Spontaneous	فجائي
Stability	ثبات
Stability Constant	ثابت التكوين
Stable	ثابت
Standard	قياسي
Standard Solution	محلول قياسي
Standardization	معايرة – تقنين
Stoichiometric Equations	معادلة مضبوطة
Stoichiometry	الانضباطية – الاتحاد بالمعادلات
Strength of Acid	قوة الحمض
Strong Acid	حمض قوي
Strong Base	قاعدة قوية
Strong Electrolyte	الكتروليت قوي
Structure	بناء – تركيب
Structure of Atom	تركيب الذرة
Structure of The Molecules	بنية الجزيئات
Subatomic	أقل من الذرة (أجزاء الذرة)

إنجليزي	عربي
S	
Substance	مادة
Substitution	تعويض — إستبدال
Superconductivity	التوصيل الجيد
Superheated Steam	بخار ماء
Supersaturation	فوق التشبع
Surface	سطح
Surface tension	توتر سطحي
Surrounding	وسط محيط
Symbol	علامة — رمز
System	نظام
Systematic	منسق — منظم
T	
Table	جدول — منضدة
Technique	تكنيك — أسلوب العمل التقني
Temperature	درجة حرارة
Temporary	مؤقت
Tension	توتر — شد
Test	اختبار — فحص — تجربة
Tetra	سابقة معناها أربعة
Tetrahedral	رباعي الجوانب أو السطوح
Tetrahedron	شكل رباعي السطوح
Tetravalent	رباعي التكافؤ
Theoretical Yeild	الناتج النظري
Thermal	يختص بالحرارة — حار — ساخن

تابع المصطلحات :

إنجليزي	عربي
T	
Thermochemistry	الكيمياء الحرارية
Thermodynamics	الديناميكا الحرارية ثرموديناميكا
Thermometer	ميزان حرارة
Titrant	المحلول المعروف القوة في المعايرة
Titration	معايرة
Titrimetric Analysis	التحليل بالمعايرة
U	
Unit	وحدة
Univalent	أحادي التكافؤ
Unreacted	غير متفاعل
Unsaturated	غير مشبع
V	
Valence electrons	الالكترونات التكافؤ
Vigorous	قوي — شديد
Volatile	متطاير
Volume	حجم
Volumetric Analysis	التحليل الحجمي
W	
Warm	يسخن — يدفئ — دافئ
Water of Crystallization	ماء التبلور
Weak	ضعيف
Weight	وزن
Wet	يبلل — يرطب — مبلل
Yield	محصول — ناتج — إنتاجية

المراجع العلمية

- 1- Fundamentals of chemistry ; James E.Brady , John R .Holum , third edition (John Wiley &sons) (1988) .
- 2- Fundamentals of chemistry ; Brady / Holum , second edition (John wiley & sons .Inc. (1984) .
- 3- General college chemistry;by Charles W .Keenan , Donald C. kleinfelter and Jesse H .Wood ; sixth Edition (Row , publishers Inc . New york (1980)
- 4- General Chemistry, principles and structure; James E .Brady and Gerard E. Humiston ; (John Wiley & sons) (1986) .



Fundamentals of General Chemistry

هذا الكتاب

يخدم السادة المهتمين في تعليم وكسب المهارة العلمية
المدعمة بالأساس النظري في مجال الكيمياء العامة .

ويهم طلاب السنة الجامعية الأولى في مختلف الكليات
والأقسام (الهندسية بفروعها ، كافة العلوم ، الطب البشري ،
الصيدلة ، الطب البيطري ، الزراعة) ، ويشمل الكتاب أربعة
عشر فصلاً شملت : مفاهيم أساسية - المعادلة الكيميائية
والحساب الكيميائي - بنية الذرة - النظرية الإلكترونية
الحديثة - بنية المركب الكيميائي (نظرية الروابط) -
تفاعلات الأكسدة والاختزال - الأحماض والقواعد - المحاليل
- الغازات - الكيمياء الحرارية والديناميكا الحرارية - الكيمياء
الحركية - الاتزان الكيميائي - الاتزان الأيوني - الكيمياء
الكهربية .

وقد اشتمل الكتاب 370 مسألة محلولة و240 مسألة غير
محلولة مدعمة بأجوبتها بالإضافة إلى الجداول اللازمة
والرسومات الضرورية .